

introdução à
geoquímica

I



KONRAD B. KRAUSKOPF

*Professor of Geochemistry
Stanford University*

Tradução de

MICHAL LANDO

*Professor da Escola de
Engenharia Mauá*

e

PAULO S. C. BOGUS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900016027

EDITORA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

EDITORA POLÍGONO



DOAÇÃO
EO USP
Data: 13/04/05

SEM EFEITO
842

Titulo do original:
Introduction to geochemistry

Copyright by
MCGRAW-HILL BOOK COMPANY

Direitos reservados para a língua portuguesa à
EDITORA POLÍGONO S. A.
Av. Brig. Luís Antônio, 3035
São Paulo
1972

FICHA CATALOGRÁFICA

(Preparada pelo Centro de Catalogação-na-fonte,
Câmara Brasileira do Livro, SP)

K9li
v. 1-2
Krauskopf, Konrad Bates, 1910-
Introdução à geoquímica; tradução de Michal
Lando e Paulo S. C. Bogus. / São Paulo / Polígono,
Editôra da USP / 1972].
2v. ilust.
Bibliografia.
1. Geoquímica

72-0006

CDD-551.9

Índice para catálogo sistemático:

1. Geoquímica 551.9

prefácio

A tendência a tornar a geologia uma ciência mais quantitativa resultou na inclusão de química, física e matemática — as chamadas ciências básicas — entre as matérias do currículo fundamental de geologia. Isto merece todo o nosso aplauso, pois muitas das novas idéias da ciência da terra resultaram do uso de raciocínios quantitativos aplicados à solução de problemas geológicos. Deve-se, porém, perguntar se a mera exigência da inclusão das matérias acima descritas é suficiente para tornar a maioria dos estudantes aptos ao manuseio quantitativo das idéias geológicas. Para os poucos que têm facilidade de assimilar o simbolismo matemático, a resposta é afirmativa; basta que se lhes mostrem as ferramentas das ciências básicas e eles, instintivamente, farão uso delas sempre que tiverem oportunidade para tanto. Muitos, porém, que são atraídos para a geologia, necessitam incentivos mais fortes para usar continuamente essas ferramentas e, com freqüência, tais incentivos são inexistentes nos cursos superiores de geologia. Isto não é uma crítica aos cursos de geologia, uma vez que sua finalidade principal é desenvolver o raciocínio geológico e não ensinar mais física e química. Mas o estudante que encontra poucas aplicações das ciências básicas em seus trabalhos geológicos tende a esquecer aquilo que aprendeu nos cursos elementares. Ele assiste a esses cursos da mesma maneira com que toma um remédio de mau gosto, apenas porque foi prescrito pelo médico, mas considera-os de pouca importância para os seus interesses principais. Assim, os conceitos e métodos adquiridos a duras penas tendem a “enferrujar” e, mais tarde, no decorrer de sua carreira, quando tiver necessidade deles precisará recorrer ao auxílio de outras pessoas. É, pois, uma triste realidade o fato de a linguagem das ciências básicas tender a escapar da memória quando não é utilizada freqüentemente, da mesma forma que qualquer outra língua.

É necessário, pois, que os cursos do currículo fundamental de geologia sejam preparados de tal forma a utilizar imediatamente os conhecimentos fornecidos pelas ciências básicas na solução dos problemas geológicos. Este livro tem por finalidade cobrir a parte química de tal programa. É dirigido aos estudantes, principiantes ou adiantados, que saíram de um curso de química e receberam os conhecimentos de geologia fornecidos pelos cursos de geologia física e histórica, bem como mineralogia.

Quaisquer conhecimentos adicionais em qualquer uma destas ciências facilitarão a compreensão do presente livro. Recomenda-se especialmente algum conhecimento prático de problemas de geologia de campo.

O plano do livro é rever, num nível moderadamente avançado, alguns tópicos de geologia elementar aos quais se possam aplicar com proveito conhecimentos de química. Os conceitos químicos são desenvolvidos paralelamente às suas aplicações geológicas; quando foi possível, procuramos evitar longas descrições geológicas e longas discussões químicas que não se referissem diretamente aos problemas geológicos. Não se pressupõem conhecimentos de físico-química além daqueles normal-

mente ensinados nos cursos de química elementar. Os conceitos de físico-química são apresentados quando sua necessidade se torna evidente na discussão dos problemas geológicos. Ao terminar o livro, o estudante deverá ter adquirido conhecimentos suficientes de físico-química para aplicação na geologia. O uso de matemática é restrito ao cálculo infinitesimal básico necessário à justificação de algumas fórmulas físico-químicas.

A parte da físico-química denominada "termodinâmica" apresenta um problema à parte. É o lado mais importante da físico-química, do ponto de vista geoquímico, mas, à primeira vista, o desenvolvimento de suas regras básicas aparece a muitos estudantes como acentuadamente abstrato.

A fim de evitar uma apresentação teórica muito longa e, ao mesmo tempo, dar ao estudante uma ferramenta convenientemente útil, o livro estabelece um meio-térmo. No texto, há um mínimo de termodinâmica: usa-se o conceito de energia livre a fim de determinar o ponto até onde uma reação se processa; o conceito de entropia é mencionado superficialmente e é utilizado apenas para calcular energias livres a temperaturas acima das normais; atividades e fugacidades são consideradas como modificações de concentrações e pressões de vapor. Para os estudantes que tenham maior interesse no assunto, este é apresentado em maior profundidade num capítulo à parte incluído no Apêndice XI.

De acordo com a finalidade pedagógica do livro, ao fim de cada capítulo há uma lista de perguntas. Deve-se esclarecer que estas são parte integrante do livro. Num assunto como geoquímica, não se pode esperar uma compreensão completa do assunto apenas pela leitura de um texto. As idéias tornam-se parte do equipamento mental do estudante somente quando elas são meditadas, digeridas e manipuladas, sendo a resolução de problemas uma atividade necessária a este fim. As perguntas são formuladas de tal modo que não somente dê prática na obtenção de resultados numéricos, mas também que obrigue o estudante a pensar sobre problemas geológicos, avaliando hipóteses geológicas e apresentando soluções quantitativas. Chama-se continuamente a atenção, tanto no texto quanto nas perguntas, para a importância das idéias químicas nas questões geológicas; de um lado para a relação existente entre fórmulas teóricas e resultados de experiências de laboratório, e, de outro, para observações geológicas de campo. Somente através do incentivo que os problemas proporcionam para meditar sobre tais relações é que o estudante pode desenvolver a sua capacidade de julgamento geológico, sentir as situações geológicas em que pode aplicar eficientemente os conhecimentos químicos e perceber onde soluções meramente químicas são de pouca valia.

Ao fim de cada capítulo encontra-se também uma lista de livros e artigos, não só referentes especificamente ao capítulo em questão, mas também alguns que servem de introdução à literatura geoquímica corrente. Os artigos foram escolhidos mais devido ao seu interesse intrínseco e grau de compreensibilidade por parte dos estudantes do que por sua cobertura completa do assunto. Com poucas exceções, os artigos foram publicados em revistas geológicas de ampla divulgação e podem ser facilmente obtidos.

Um assunto tão amplo, diversificado e não definido perfeitamente como a geoquímica não pode ser facilmente englobado em um único volume. Tornou-se necessária uma seleção de tópicos e nenhuma seleção agradará a todos. Muitos leitores ficarão desapontados pelo fato de que só foi tratada a aplicação da química a problemas de geologia clássica, enquanto que tópicos especializados, atualmente muito discutidos nos círculos geoquímicos, foram omitidos ou mencionados superficialmente. Entre esses tópicos, podemos mencionar: geocronologia, distribuição de isótopos estáveis, composição de meteoritos e geoquímica planetária. A distribuição dos elementos nos

materiais geológicos, um assunto que muitos consideram a essência da geoquímica, foi resumida num único capítulo. A utilização prática das técnicas geoquímicas na prospecção foi tratada superficialmente. Por outro lado, muitos leitores pensarão que foi dada demasiada ênfase à geoquímica dos processos magmáticos e das soluções de minérios. Estas escolhas de omissões e inclusões poderiam ser argüídas em bases racionais, mas são, provavelmente, antes de mais nada resultantes das predileções do autor.

Embora o livro seja dirigido a estudantes de geologia, a experiência obtida com textos anteriores, na Universidade de Stanford, indicou que outros estudantes poderão fazer uso dele. Um grupo inclui estudantes de cursos adiantados de geologia (pós-graduados), que aprenderam química há vários anos e necessitam de uma extensa recordação desta matéria. Na sala de aula, estes estudantes têm a vantagem de haverem adquirido conhecimentos bastante amplos de geologia, mas seu longo afastamento da química é uma desvantagem que faz a sua compreensão dos assuntos discutidos ser tão difícil como a dos estudantes dos primeiros anos. Um outro grupo, muito menor, é o dos estudantes de química que, no decorrer dos anos, encontram no livro um precioso auxiliar para uma revisão de seus conhecimentos de geologia, assunto para o qual o seu interesse foi despertado nos cursos elementares.

Para todos esses estudantes é necessário chamar a atenção para o fato de que o livro nada mais é que aquilo que o seu título implica, ou seja, uma introdução a um assunto extremamente complexo. A assimilação deste livro dará ao leitor base suficiente para a compreensão da literatura geoquímica corrente e talvez mesmo uma capacidade para julgar trabalhos neste campo. Mas, se o leitor desejar ir mais além e empreender trabalhos geoquímicos por sua própria conta, o preparo obtido através do estudo do presente livro não será suficiente. Para pessoas seriamente interessadas em geoquímica, este livro não é um substituto de cursos mais aprofundados em físico-química ou amplas leituras dos ótimos volumes disponíveis sobre os aspectos mais especializados da matéria.

É inevitável um certo grau de obsolescência, mesmo antes da publicação, num livro que trata de um assunto tão vivo e de tão rápido desenvolvimento como a geoquímica. Pode-se apenas dizer que foi feito um esforço honesto para atualizar os dados citados e a discussão dos tópicos principais na medida do possível, mas seria ingênuo afirmar que este esforço foi bem sucedido em todos os casos.

O autor deseja expressar a sua gratidão aos estudantes que, voluntária ou involuntariamente, serviram de cobaias para as versões preliminares de partes do livro, bem como àqueles que chamaram a sua atenção para erros ou passagens menos claras do texto.

Vários de meus colegas leram capítulos do livro e indicaram erros ou omissões e a eles também sou grato. Ao Prof. Jorma Kalliokoski, da Universidade Princeton, que teve a paciência e bondade de ler quase completamente o texto fazendo críticas penetrantes sobre cada capítulo, apresento os agradecimentos que uma curta frase é incapaz de exprimir. Devo ainda uma palavra de apreciação especial a duas senhoras, Diann Marsden e Brita Skelding, que lutaram com paciência e perícia com um manuscrito quase indecifrável.

Konrad B. Krauskopf

sumário

1 EQUILÍBRIO QUÍMICO 2

- 1-1. A lei da ação de massa 3
- 1-2. Um exemplo de equilíbrio: ácido clorídrico 5
- 1-3. O efeito da temperatura 8
- 1-4. Um outro exemplo: dióxido de carbono em água 10
- 1-5. Um terceiro exemplo: sulfato de cálcio 11
- 1-6. A regra de Le Chatelier 15
- 1-7. Estabilidade 17
- 1-8. Convenções 18
- 1-9. Uma palavra sobre a resolução de problemas 19
 - Problemas 20
 - Referências e sugestões para leituras posteriores 22

2 ÁCIDOS E BASES 24

- 2-1. Definições químicas 25
- 2-2. Utilização geológica 27
- 2-3. O potencial hidrogenônico pH 28
- 2-4. Constantes de ionização de ácidos fracos 31
- 2-5. Constantes de ionização de hidróxidos 34
- 2-6. Constantes de ionização dos sais 36
- 2-7. Hidrólise 37
- 2-8. Estimativas de concentrações iônicas 41
- 2-9. Equilíbrios de carbonatos 43
- 2-10. Amortecedores 46
 - Problemas 49
 - Referências e sugestões para leituras posteriores 50

3 SEDIMENTOS CARBONATADOS 52

- 3-1. Carbonato de cálcio: cálculos de solubilidade 53
- 3-2. Calcita e aragonita 55
- 3-3. Supersaturação 57
- 3-4. Efeitos da granulometria na solubilidade 58

- 3-5. O efeito de outros eletrólitos: atividade e coeficiente de atividade 58
- 3-6. Associação iônica: formação de complexos 63
- 3-7. Influência de organismos na solubilidade 64
- 3-8. Precipitação do CaCO_3 em água do mar 65
- 3-9. Outros carbonatos simples 67
- 3-10. O problema da dolomita 70
- 3-11. Fosfato de cálcio 72
 - Problemas 76
 - Referências e sugestões para leituras posteriores 78

4 CLIMATIZAÇÃO QUÍMICA 80

- 4-1. Natureza genérica das reações de climatização 81
- 4-2. Mudanças na composição das rochas 82
- 4-3. Seqüência das alterações minerais 85
- 4-4. Agentes da climatização química 86
- 4-5. Dissolução e hidratação 87
- 4-6. Climatização de carbonatos 88
- 4-7. Oxidação 89
- 4-8. Hidrólise de silicatos 92
- 4-9. Ambientes de climatização 94
 - Problemas 96
 - Referências e sugestões para leituras posteriores 97

5 QUÍMICA ESTRUTURAL 100

- 5-1. A estrutura do NaCl 101
- 5-2. Outros sólidos iônicos 105
- 5-3. Ligações covalentes 107
- 5-4. Eletronegatividade 111
- 5-5. Regras gerais sobre tipos de ligações 112
- 5-6. Estruturas de silicatos 113
- 5-7. Isomorfismo 117
- 5-8. Substituição 118
- 5-9. Polimorfismo 120
 - Problemas 121
 - Referências e sugestões para leituras posteriores 122

6 COLÓIDES 124

- 6-1. Definições 125
- 6-2. Tipos de sistemas coloidais 125
- 6-3. Propriedades dos colóides 127
- 6-4. Cargas elétricas nas partículas coloidais 129
- 6-5. Troca iônica 132
- 6-6. Estabilidade dos colóides 134
- 6-7. Sílica como sedimento químico 136

- 6-8. Minerais argilosos como colóides 140
- 6-9. Provas geológicas de colóides antigos 141
 - Problemas 142
 - Referências e sugestões para leituras posteriores 143

7 MINERAIS ARGILOSOS E SOLOS 146

- 7-1. Estrutura 147
- 7-2. Classificação dos minerais argilosos 153
- 7-3. Relações entre estrutura e propriedades 155
- 7-4. Formação dos minerais argilosos 156
- 7-5. Estabilidade dos minerais argilosos 159
- 7-6. Formação dos solos 162
- 7-7. Classificação dos solos 164
 - Problemas 166
 - Referências e sugestões para leituras posteriores 167

8 ENERGIA LIVRE 170

- 8-1. Variações de entalpia 171
- 8-2. Variações das constantes de equilíbrio com a temperatura 173
- 8-3. Variações de K com a temperatura quando ΔH não é constante 176
- 8-4. Variações de entalpia como medida da relatividade 177
- 8-5. Energia livre: definição 178
- 8-6. Energia livre: convenções e restrições 181
- 8-7. Energias livres de formação 182
- 8-8. Energia livre como critério de equilíbrio 183
- 8-9. Relação entre variação de energia livre e constante de equilíbrio 184
- 8-10. Variações de energia livre para atividades não-unitárias 186
- 8-11. Variações de energia livre a outras temperaturas 186
- 8-12. Variações de energia livre a outras pressões 188
- 8-13. Usos e limitações dos cálculos de energia livre 188
- 8-14. Potencial químico, Fugacidade e atividade 189
 - Problemas 193
 - Referências e sugestões para leituras posteriores 194

9 POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO E DIAGRAMAS Eh-pH 196

- 9-1. Potenciais de oxidação 197
- 9-2. Relação entre potencial de oxidação e energia livre 200
- 9-3. Potenciais de oxirredução 202
- 9-4. Limites de pH e Eh na natureza 203
- 9-5. Diagramas Eh - pH 204
 - Problemas 212
 - Referências e sugestões para leituras posteriores 214

10 OXIDAÇÃO E REDUÇÃO NA SEDIMENTAÇÃO 216

- 10-1. Sedimentos de ferro 217
- 10-2. Sedimentos de manganês 220
- 10-3. A separação do manganês do ferro 222
- 10-4. Sedimentos de enxôfre 224
- 10-5. Outros processos de oxirredução 232
 - Problemas 232
 - Referências e sugestões para leituras posteriores 233

11 MATERIAIS ORGÂNICOS NOS SEDIMENTOS 236

- 11-1. A química dos compostos de carbono 237
- 11-2. Reações orgânicas 248
- 11-3. Carbono nas rochas 250
- 11-4. Origem do petróleo 252
- 11-5. Origem do carvão 256
- 11-6. Matérias orgânicas em xistos betuminosos 258
- 11-7. Compostos de carbono como agentes redutores 260
 - Problemas 263
 - Referências e sugestões para leituras posteriores 264

12 PRODUTOS DE EVAPORAÇÃO 266

- 12-1. Materiais solúveis nas correntes de água 267
- 12-2. Depósitos salinos em regiões áridas 268
- 12-3. A composição da água do mar 270
- 12-4. Dados geológicos sobre os depósitos de evaporitos marinhos 273
- 12-5. A experiência de Usiglio 277
- 12-6. Físico-química da deposição dos sais 278
- 12-7. A evaporação da água do mar 283
- 12-8. O efeito da temperatura 288
- 12-9. Mudanças pós-deposicionais nos leitos salinos 289
 - Problemas 293
 - Referências e sugestões para leituras posteriores 294

introdução à geoquímica

1 equilíbrio químico

Se duas substâncias forem misturadas, sob certas condições de pressão e temperatura, haverá uma reação? Se houver, com que velocidade e até onde? Estas são algumas das perguntas básicas da química. Aplicadas aos materiais que ocorrem na natureza, são o tema central da geoquímica. Procuraremos encontrar respostas a elas, de uma forma ou outra, em tôdas as discussões dêste livro.

Que tipos de respostas podemos esperar? Certamente, não há uma resposta geral; se houvesse, a química e a geoquímica teriam completado a sua missão há muito tempo. Para certas questões, as respostas mais simples são as empíricas, obtidas da experiência comum: sabemos que ácidos reagem com carbonatos, que matérias orgânicas queimam com oxigênio, que metais ativos liberam hidrogênio da água. Uma grande parte da nossa capacidade de fazer predições químicas vem, justamente, dêsses conhecimentos qualitativos. Frequentemente, é útil aperfeiçoar essas predições por meio de uma correlação com números, tais como constantes de equilíbrio, produtos de solubilidade, coeficientes de absorção e constantes de relação. Ou, então, podemos ir mais além e procurar as relações de energia e tentar exprimir a capacidade de reação das substâncias em termos de suas energias. Ainda num nível mais alto de abstração, podemos procurar uma interpretação das relações de energia nos movimentos e distribuição dos elétrons dentro dos átomos. Para sistemas complexos, aos quais êsses tratamentos mais sofisticados e quantitativos não podem ser aplicados, devemos nos contentar simplesmente em saber quais entre as possíveis seqüências e produtos são os mais prováveis. No estado atual dos conhecimentos, as respostas devem ser adaptadas às situações particulares, porém, frequentemente, as limitações são desapontadoras. A grande fascinação da geoquímica está no esforço por obter respostas mais genéricas, mais quantitativas e de maior aplicação a um número crescente de processos naturais.

Começaremos examinando os resultados que podem ser obtidos aplicando os números mais simples às reações químicas, as chamadas constantes de equilíbrio.

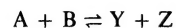
1-1. A LEI DA AÇÃO DE MASSA

Dois noruegueses do século passado, Guldberg e Waage, encontraram, quase que por acidente, a chave para o tratamento numérico do equilíbrio químico. Êles estavam preocupados, como estamos hoje, com o problema de determinar o que faz com que uma reação se processe e estavam pensando em termos das idéias então correntes, vagamente expressas como “fôrças químicas” e “afinidades químicas”. Trabalhando com reações lentas, ficaram impressionados com o efeito que tinham sôbre estas reações quantidades variáveis de reagentes e concluíram que a “fôrça motriz” de uma reação depende da massa de cada substância. O significado que êles deram a esta “fôrça motriz” não é muito claro; êles especularam que estava ligada de alguma forma à taxa de reação, mas a correlação não foi explícita. A “massa” por êles definida seria melhor descrita como “concentração”. Esta formulação um tanto quanto obscura, chegou até nós como a “lei da ação de massa”, e que, recentemente, foi enunciada como: “A velocidade de uma reação é diretamente proporcional à concentração de cada substância reagente”.

Mesmo êste enunciado apresenta dificuldades. Se uma reação ocorresse apenas como resultado de colisões moleculares, com uma certa parcela do número total de colisões resultando em reações num dado espaço de tempo, o enunciado seria razoável e exato. Infelizmente, a maioria das reações não é tão simples. Quando as

velocidades das reações são medidas experimentalmente, descobre-se que, em geral, elas dependem de várias potências das concentrações, às vezes, mesmo potências negativas e raramente da primeira potência, como seria de esperar pela lei. Isto significa, possivelmente, que a reação se processa em degraus, alguns deles mais lentos do que os outros; cada degrau poderá obedecer à "lei", mas a sua combinação não obedece. Daí, a lei da ação de massa provavelmente não mereça a importância que lhe é atribuída. De uma maneira geral, ela é válida para reações muito simples e para simples degraus postulados nos mecanismos de reação, mas, como lei geral, é enganadora.

Um resultado mais importante dos trabalhos de Guldberg e Waage foi o reconhecimento do fato de que muitas reações químicas são incompletas porque são reversíveis e que a mesma mistura final de substâncias é obtida quando uma reação reversível parte de qualquer uma das extremidades. Em símbolos, uma reação reversível pode ser representada por



Podemos misturar quantidades iguais de A e B num recipiente e quantidades iguais de Y e Z num outro; quando a reação termina em ambos os recipientes, a mesma mistura das quatro substâncias está presente. Na linguagem de Guldberg e Waage isto significa que ambas as reações se processam até que suas "forças motrizes" se igualem. Se indicarmos cada força motriz como proporcional às concentrações,

$$\text{Força motriz da reação direta} = k_1 (A)(B)$$

$$\text{Força motriz da reação reversa} = k_2 (Y)(Z)$$

então a igualdade das forças motrizes requererá que

$$k_1 (A)(B) = k_2 (Y)(Z)$$

ou

$$\frac{(Y)(Z)}{(A)(B)} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Os parênteses indicam concentrações, k_1 e k_2 são constantes de proporcionalidade, e K uma outra constante obtida dividindo-se k_1 por k_2 . Em outras palavras, quando uma reação reversível se processou até onde ela pode se processar, o quociente do produto das concentrações dos produtos finais pelo produto das concentrações dos reagentes é uma constante. Esta relação pode ser verificada experimentalmente, independente de qualquer significado que possamos dar à "força motriz" ou outras complexidades do mecanismo das reações.

Em linguagem moderna, diríamos que uma reação reversível cessa quando atinge um estado de *equilíbrio químico*, que o cessamento é apenas aparente, uma vez que ambas as reações continuam e o estado de equilíbrio é apenas a resultante de dois processos opostos ocorrendo à mesma velocidade. O K é a *constante de equilíbrio*, um número que define as condições de equilíbrio para uma determinada reação.

Uma vez que a ênfase no nosso quadro dinâmico do equilíbrio é sobre as velocidades de reação, tem-se a tentação de usar a lei da ação de massa para exprimir essas velocidades e, assim, "explicar" a constância de K . Basta substituir "velocidade" por "força motriz" nas duas equações acima e, então, K torna-se o quociente das duas "constantes de velocidade" k_1 e k_2 . Qualitativamente, este argumento faz sentido.

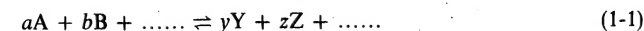
Com frequência, é até conveniente, pois o efeito da variação da concentração de um dos reagentes sobre o equilíbrio de uma mistura pode ser visualizado na correspondente variação da velocidade de reação; assim, se adicionarmos uma maior quantidade de A, a velocidade da reação direta será temporariamente aumentada e a mistura de equilíbrio final conterá mais Y e Z e menos B. Este raciocínio se justifica, pois um aumento da concentração de A quase sempre irá acelerar a reação $A + B$, independentemente da relação específica entre eles. Porém, quantitativamente, o raciocínio é falho, como foi explicado acima, pois só raramente k_1 e k_2 corresponderão a quantidades fisicamente mensuráveis. Em geral, as velocidades medidas *não* são proporcionais à primeira potência das concentrações, ou a qualquer outra potência fixa. Nas discussões subsequentes, o equilíbrio será visto com frequência como um estado de equilíbrio entre reações opostas ocorrendo a mesmas velocidades, sendo estas qualitativamente dependentes das concentrações; não serão feitas, porém, quaisquer tentativas para exprimir estas velocidades através de números.

Para uma explicação teórica da constância de K , visto como quociente de concentrações, é mais conveniente começar com relações de energia do que com relações de velocidades. Estas relações de energias serão vistas em maiores detalhes nos capítulos a seguir.

A história da Lei da Ação de Massa é um exemplo ilustrativo no desenvolvimento das idéias científicas. O enunciado original da lei era tão vago que seu significado pouco representava e as tentativas para reformular a lei em termos de velocidades de reação causaram muito confusão. A despeito disso, havia aí o germe de uma idéia que levou à formulação correta das constantes de equilíbrio, uma descoberta que representa um dos grandes marcos no desenvolvimento da físico-química. Não se poderia encontrar melhor refutação do conceito popular de que a ciência progride por degraus logicamente ordenados e a partir de conceitos claramente definidos.

1-2. UM EXEMPLO DE EQUILÍBRIO: ÁCIDO CLORÍDRICO

Uma equação genérica para uma reação química é



onde A, B, Y e Z representam fórmulas químicas, a , b , y e z representam coeficientes, os pontos representam reagentes ou produtos adicionais, e a seta dupla indica que a reação é reversível. A constante de equilíbrio correspondente a esta reação é

$$K = \frac{(Y)^y (Z)^z \dots}{(A)^a (B)^b \dots} \quad (1-2)$$

Note-se que a concentração de cada substância é elevada a uma potência dada pelo seu coeficiente. Por ora, aceitemos isto como uma generalização de resultados experimentais, sem tentar uma justificação baseada em mecanismos de reação.

Aplicamos inicialmente a equação (1-2) a misturas de hidrogênio, cloro e ácido clorídrico, três gases frequentemente encontrados nos vulcões. Por experiências de laboratório, sabe-se que misturas de hidrogênio e cloro podem reagir explosivamente, resultando em ácido clorídrico e, inversamente, a altas temperaturas, o ácido clorídrico

se decompõe em seus elementos. Em outras palavras, a reação representada pela equação



pode se processar nos dois sentidos e o equilíbrio entre os três gases pode ser representado por

$$K = \frac{(\text{HCl})^2}{(\text{H}_2)(\text{Cl}_2)} \quad (1-4)$$

Os parênteses nesta equação representam as concentrações dos três gases.

Em que unidades deveriam exprimir-se as concentrações dos gases? Obviamente, há uma grande variedade de possíveis escolhas: gramas por litro, mol por litro, mol por kilo, libras por pé cúbico etc. Por convenção, a unidade normalmente usada não é nenhuma das mencionadas acima, mas uma quantidade proporcional a elas, a *pressão parcial*, expressa em atmosferas. (Numa mistura de gases, cada gás se comporta, aproximadamente, como se estivesse sozinho no espaço ocupado pela mistura e exerce uma pressão independente dos outros gases; ou seja, a pressão parcial e a pressão total da mistura é a soma de todas as pressões parciais.) A constância do quociente na equação (1-4) pode ser expressa em quaisquer unidades, mas, para comparar constantes distintas e para padronizar os valores numéricos nas tabelas, uma escolha arbitrária deve ser feita — e para a maioria dos propósitos, a pressão parcial é a mais conveniente. Exceto quanto houver indicação em contrário, os parênteses envolvendo moléculas de gás indicarão atmosferas de pressão (abreviadamente, atm).

O valor medido de K na equação (1-4) a 1.000°C é $2,6 \times 10^8$ ou $10^{8,4}$. Numa mistura em equilíbrio a esta temperatura, suponhamos que H_2 e Cl_2 estejam presentes à pressão de 1 atm cada um. Qual seria a pressão parcial do HCl ? Por substituição, obtemos

$$K = \frac{(\text{HCl})^2}{(1)(1)} = 10^{8,4} \quad \text{ou} \quad (\text{HCl}) = 10^{4,2} \text{ atm}$$

Ou suponhamos, então, que a concentração de HCl é 0,1 atm e a do Cl_2 , $10^{-5,0}$ atm. Qual a pressão de equilíbrio do H_2 ?

$$\frac{(0,1)^2}{(\text{H}_2)(10^{-5})} = 2,6 \times 10^8 \quad \text{e} \quad (\text{H}_2) = 3,8 \times 10^{-6} \text{ atm}$$

Assim, quaisquer que sejam as pressões de dois dos gases, a pressão do terceiro deverá ser tal que o valor de K permaneça constante.

Uma vez atingido o equilíbrio, qualquer mudança na concentração de um dos componentes acarretará alterações nas dos outros. Por exemplo, se houver equilíbrio entre H_2 e Cl_2 , cada um a 1 atm, e HCl a $10^{4,2}$ atm, e se for adicionada uma quantidade suficiente de H_2 para que a sua pressão atinja momentaneamente 10 atm, então os três gases deverão reagir entre si até que o valor de K volte à sua grandeza original. Isto significa que haverá formação de mais HCl pela reação entre Cl_2 e parte do H_2

adicionado. Se chamarmos de x a quantidade de H_2 que reagiu, então também x atm de Cl_2 deverá reagir, formando $2x$ atm de HCl adicional. Daí

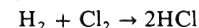
$$\frac{(10^{4,2} + 2x)^2}{(10 - x)(1 - x)} = 10^{8,4}$$

Como acontece freqüentemente com as constantes de equilíbrio, algumas hipóteses simples conduziram a equações algébricas complicadas. Esta equação particular pode ser resolvida como um trinômio do 2.º grau, mas pode-se ganhar algum tempo na resolução procurando atalhos de cálculo. Note-se que x não pode ser maior do que 1 e, em consequência, $2x$ é desprezível em relação a $10^{4,2}$. Eliminando $2x$ do numerador, a equação se simplifica para

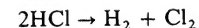
$$(10 - x)(1 - x) = 1$$

Como x é muito pequeno em comparação a 10, o primeiro termo do produto pode ser aproximado para 10 e $1 - x$ é aproximadamente igual a 0,1; daí concluímos que x é aproximadamente igual a 0,9. Este tipo de aproximação é válido para a maioria dos casos geológicos. Se não desprezarmos x na expressão $10 - x$, obteremos um valor um pouco mais exato: $x = 0,89$. Então teremos uma nova mistura de equilíbrio estabelecida entre 9,11 atm de H_2 , 0,11 atm de Cl_2 e $10^{4,2}$ atm de HCl .

É importante perceber como este tipo de equilíbrio reage a uma perturbação como, digamos, o acréscimo de H_2 no exemplo acima. Quaisquer que sejam as variações de concentrações impostas, o equilíbrio se ajusta automaticamente de tal forma que o valor de K permanece constante. Uma maneira de visualizar o porquê disto é lembrar que o equilíbrio químico é *dinâmico*, mantido pelo equilíbrio de reações opostas ocorrendo continuamente. Se adicionarmos mais H_2 a uma mistura em equilíbrio, a reação direta



será favorecida, enquanto que a reação reversa



não será afetada. Assim, durante um período de tempo muito curto, há um desequilíbrio, até que se forme suficiente HCl adicional para fazer que a sua velocidade de decomposição seja igual à sua velocidade de formação. Alternativamente, pode-se lembrar que uma propriedade geral do equilíbrio é a de reagir a uma perturbação de tal forma a compensar esta perturbação tanto quanto possível. Quando adicionamos H_2 , o equilíbrio reage tentando baixar a sua concentração, favorecendo temporariamente a reação direta em detrimento da reação reversa. De qualquer um dos pontos de vista, vemos o equilíbrio como uma oposição de processos ativos, sempre pronto a compensar modificações impostas por agentes externos.

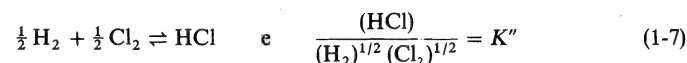
A fórmula da constante de equilíbrio depende de como a equação química é formulada. A reação do HCl , por exemplo, poderia ser escrita de trás para diante:



para a qual a constante de equilíbrio seria

$$\frac{(\text{H}_2)(\text{Cl}_2)}{(\text{HCl})^2} = K' \quad (1-6)$$

A nova constante K' é a recíproca de K na Eq. (1-4). Ou, então, poderíamos escrever



onde agora K'' é a raiz quadrada do K original. Tanto K' como K'' podem ser utilizados em lugar de K no cálculo das variações de concentrações quando uma das substâncias é adicionada ou retirada. *Uma constante de equilíbrio não tem significado a não ser em relação a uma equação química particular.* Não se pode falar de “constante de equilíbrio do HCl”, mas somente da constante de equilíbrio da Eq. (1-3), da Eq. (1-5), da (1-7), ou de alguma outra maneira de escrever a reação.

1-3. O EFEITO DA TEMPERATURA

A baixas temperaturas, o hidrogênio reage facilmente com cloro e, quando há cloro em excesso, não sobra H_2 , pelo menos em quantidades detectáveis, após o fim da reação. O ácido clorídrico é estável a baixas temperaturas, não apresentando tendência em decompor-se em seus elementos. Estas observações indicam que a constante de equilíbrio da equação (1-3) sob tais condições é um número muito grande; a reação direta é praticamente completa e a reação reversa quase não ocorre. Por outro lado, a 2.000°C o hidrogênio e o cloro reagem de modo fraco, o HCl se decompõe rapidamente, e a constante de equilíbrio da Eq. (1-3) é um número pequeno. Outros equilíbrios apresentam variações similares com a temperatura. Conseqüentemente, uma constante de equilíbrio deve ser definida para uma certa temperatura e não tem significado a não ser que a temperatura seja especificada. Por convenção, as constantes de equilíbrio são usualmente indicadas para 25°C e esta temperatura é subentendida a não ser que outro valor seja indicado.

À temperatura ambiente, uma mistura de equilíbrio dos três gases acima discutidos consistirá quase que exclusivamente em HCl ou, então, HCl mais um excesso de um dos elementos, com o outro elemento presente apenas sob forma de traços indetectáveis. Uma mistura de H^2 e Cl^2 à temperatura ambiente estará longe do equilíbrio e seus componentes reagirão até que um dêles, pelo menos, seja completamente usado. Por outro lado, experiências de laboratório parecem contradizer esta previsão, uma vez que uma mistura dos dois elementos à temperatura ambiente parece inerte enquanto não fôr posta em contato com uma chama ou exposta a intensa iluminação. Qual a dificuldade?

Podemos apenas mencionar que, à temperatura ambiente, a reação entre H_2 e Cl_2 é muito lenta. Em termos de estrutura molecular, uma explicação parcial é que os elementos diatômicos só reagirão quando as moléculas se dissociarem em átomos, e, à temperatura ambiente, as colisões moleculares não são suficientemente violentas para causar esta dissociação. Assim, o equilíbrio é consideravelmente deslocado em direção ao HCl, mas o tempo necessário para atingir este equilíbrio pode ser estendido indefinidamente devido à lentidão da reação. Não há nada nas equações químicas ou nas constantes de equilíbrio que nos previna de que o verdadeiro equilíbrio será dificilmente atingido devido à lentidão das reações: o conceito de equilíbrio refere-se tão-somente ao resultado final e não aos meios para atingi-lo.

Isto apresenta um verdadeiro problema. Se misturas não em equilíbrio podem ser aparentemente estáveis, como reconhecer misturas em equilíbrio verdadeiras? Como poderíamos determinar, *experimentalmente*, por exemplo, que uma mistura de hidrogênio e cloro, contendo apenas traços de HCl, a 25°C , não está realmente em equilíbrio? Neste caso particular, a resposta é fácil, pois basta introduzir uma pequena perturbação — aquecer a mistura, tocá-la com uma chama ou expô-la à iluminação — e a explosão resultante nos dirá que a mistura não estava em equilíbrio. Um teste menos espetacular, porém mais rigoroso, consiste em verificar se a mesma mistura pode ser obtida partindo da outra extremidade da reação, no caso, partindo de HCl puro. Veríamos, certamente, que o HCl não apresenta nenhuma tendência em decompor-se nos componentes da nossa mistura original, o que nos indica imediatamente que uma ou outra não pode estar em equilíbrio. Em geral, *para determinarmos se uma mistura de componentes é uma mistura de equilíbrio, fazemos experiências para ver se a mesma mistura pode ser obtida partindo de compostos puros em ambas as extremidades da reação.* Se não houver reação em nenhum dos sentidos, estaremos provavelmente lidando com processos lentos e deveremos encontrar meios de acelerá-los. Enquanto não conseguirmos que as reações ocorram, não teremos meios para saber com certeza se a nossa mistura original está em equilíbrio ou é aparentemente inerte, pois as possíveis reações são muito lentas.

Reações lentas são sempre aceleradas por um aumento de temperatura. Os fatores que determinam as velocidades das reações são tão complexos que não se pode formular expressões quantitativas genéricas para o aceleração de uma reação. Uma regra qualitativa útil é que a maioria das reações duplicam ou triplicam a sua velocidade para cada aumento de 10°C na temperatura. Isto significa que o equilíbrio é sempre atingido mais facilmente a altas temperaturas. Mas, mesmo às temperaturas de fusão das rochas, não se pode assegurar que todas as reações químicas tenham atingido o equilíbrio. Em discussões posteriores, freqüentemente enfrentaremos a questão de uma determinada mistura de minerais, líquidos e gases poder ser considerada uma mistura em equilíbrio.

Voltando ao exemplo do HCl, pode-se demonstrar que gases quentes dos vulcões ou fumarolas contêm os três gases, H_2 , Cl_2 e HCl. Verificou-se, porém, que as quantidades relativas dos três componentes variam consideravelmente, mesmo em fumarolas que se encontram à mesma temperatura. Isto prova conclusivamente que nem todas as misturas são misturas de equilíbrio. Em outras palavras, durante o violento escape dos gases das lavas subterrâneas, o tempo decorrido não foi suficiente para que a mistura gasosa se adaptasse às novas condições de pressão e temperatura. Esta observação, justaposta ao fato de a reação entre o hidrogênio e o cloro ser exotérmica (i.e., produzir calor), sugeriu uma possível explicação para as observações feitas indicando que a temperatura da superfície da lava é superior à do interior da massa de lava.

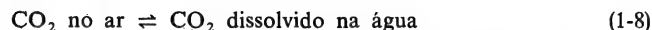
Veremos que a maioria das reações entre moléculas poliatômicas são semelhantes à reação $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$ em sua lentidão à temperatura ambiente e só ocorrem rapidamente a temperaturas de algumas centenas de graus. No entanto, as reações entre íons em soluções aquosas são quase sempre instantâneas, mesmo a baixas temperaturas, porque o processo de reação não requer uma dissociação prévia de moléculas estáveis. Por outro lado, reações entre íons que se encontram em silicatos fundidos podem ser muito lentas, porque o movimento dos íons é dificultado pela alta viscosidade do líquido. Estas generalizações podem apresentar exceções e teremos de examinar

cada processo geológico individualmente, a fim de verificar se, em cada caso, devem-se esperar ou não condições de equilíbrio.

1-4. UM OUTRO EXEMPLO: DIÓXIDO DE CARBONO EM ÁGUA

A reação do ácido clorídrico tem um interesse apenas secundário em geologia, mas presta-se bem a uma ilustração bastante simples dos princípios do equilíbrio, pois todas as substâncias envolvidas são gases. Em linguagem mais técnica, diríamos que todas as misturas de H_2 , Cl_2 e HCl constituem uma única fase (feita e ressalva dos casos em que a temperatura é suficientemente baixa para que o hidrogênio ou o cloro estejam liquefeitos), a palavra fase significando qualquer parte de um sistema que é homogênea e separada das outras partes do sistema por limites bem definidos. Os equilíbrios de maior interesse para a geologia são aqueles envolvendo mais de uma fase — líquido e gás, líquido e sólido ou sistemas mais complexos contendo líquido e gás juntamente com várias fases sólidas. Estes equilíbrios são chamados *heterogêneos*, para diferenciá-los dos equilíbrios *homogêneos*, tais como a reação do HCl .

Um exemplo simples de sistema bifásico, encontrado na experiência cotidiana e, ao mesmo tempo, de grande interesse para a geologia, é o equilíbrio entre o dióxido de carbono e a água. Para um estudo preliminar deste sistema, basta colocar uma tampa numa garrafa semicheia de água. O CO_2 gasoso do ar contido na parte superior da garrafa dissolve-se na água, e o CO_2 contido na água escapa para o ar. Logo, teremos um equilíbrio entre os dois processos:



A importância desta reação reside no fato que o CO_2 dissolvido reage com a água, formando um ácido, H_2CO_3 , chamado ácido carbônico. Desta forma, podemos reformular a equação para o equilíbrio



(Assumimos que todo o CO_2 dissolvido formou H_2CO_3 . Isto não é estritamente correto; para sermos mais precisos deveríamos também considerar o equilíbrio: $CO_2 \text{ (dissolvido)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ que, na realidade, está deslocado para a esquerda. A fim de simplificar esta e futuras discussões, omitiremos esta passagem. Desde que a hipótese assumida seja utilizada consistentemente em todos os casos, o argumento geológico não será afetado.)

O equilíbrio reage, previsivelmente, a alterações nas condições: se aumentarmos o teor de CO_2 , aceleraremos a reação direta e uma quantidade maior de CO_2 será dissolvida; se diminuirmos a pressão do CO_2 , ligando o sistema a uma bomba de vácuo, a reação direta tornar-se-á mais lenta e o equilíbrio deslocar-se-á para a esquerda; o aquecimento da garrafa diminuirá a solubilidade do gás (ou a estabilidade do H_2CO_3) e, também neste caso, o equilíbrio se deslocará para a esquerda. Poderíamos também colocar uma perturbação química na reação, pela introdução de uma base que neutralizaria o ácido: se introduzirmos um pouco de $NaOH$ na garrafa, parte do ácido carbônico será destruído, freando assim a reação reversa e permitindo que uma maior quantidade de CO_2 se dissolva.

Pode-se determinar um valor numérico para a constante de equilíbrio

$$K = \frac{(H_2CO_3)}{(CO_2)(H_2O)} \quad (1-10)$$

examinando a solubilidade do CO_2 . As tabelas nos dizem que este valor é de 0,76 litro/litro de água a $25^\circ C$, quando a pressão do CO_2 é mantida a 1 atm. Uma unidade comumente usada para exprimir concentrações é mol por litro; os 0,76 litro de CO_2 , nestas condições, representam 0,76/24,5 ou 0,031 mol; assim, a concentração de H_2CO_3 na equação (1-10) pode ser escrita como 0,031 M. (O símbolo M representa mol de soluto por litro de solução.) Para indicar a concentração do gás CO_2 , usamos atmosferas de pressão, como fizemos para os gases no equilíbrio do HCl ; neste caso, a sua concentração será de 1 atm. Para a concentração da H_2O , usaremos mol por litro (1.000/18,016 – 55,5), mas, como em todas as soluções diluídas a concentração da H_2O é quase a mesma, pode ser considerada como uma constante e incorporada ao valor de K. Assim, podemos escrever

$$K = \frac{(H_2CO_3)}{(CO_2)} = \frac{0,031}{1} = 0,031 = 10^{-1,5} \quad (1-11)$$

Note-se que o K na equação (1-11) é 55,5 vezes maior do que o K na equação (1-10), pois a concentração da água constante foi incluída na primeira e não na segunda.

Tendo achado a constante para reação do CO_2 , podemos agora utilizá-la para calcular quanto H_2CO_3 estará presente na água exposta ao ar comum. O ar contém 0,03 % de CO_2 , em volume; isto significa uma fração volumétrica de 0,0003 e, consequentemente, uma pressão parcial de 0,0003 atm (uma vez que a pressão parcial é aproximadamente proporcional à fração molar, e está, por sua vez, à fração volumétrica). Substituindo na equação (1-11), teremos

$$K = 0,031 = \frac{(H_2CO_3)}{0,0003}$$

da qual

$$(H_2CO_3) = 0,031 \times 0,0003 = 10^{-1,5} \times 10^{-3,5} = 10^{-5} M$$

Isto parece ser uma concentração muito baixa de ácido, mas é suficiente para tornar as águas naturais agentes de climatização muito melhores do que elas seriam sem o mesmo.

1-5. UM TERCEIRO EXEMPLO: SULFATO DE CÁLCIO

Sulfato de cálcio, agitado na água, dissolve-se ligeiramente, produzindo os íons livres Ca^{++} e SO_4^- :



Logo, a solução torna-se *saturada* e não haverá mais dissolução de $CaSO_4$, não importa quanto agitemos a solução ou quanto adicionemos $CaSO_4$ sólido. Este comportamento sugere que um estado de equilíbrio foi atingido. Para provar que o equilíbrio existe, tentemos fazer a reação reverter, misturando num outro recipiente soluções separadas contendo quantidades iguais de Ca^{++} e SO_4^- . Forma-se imediatamente um precipitado de $CaSO_4$ e verificamos que as concentrações de Ca^{++} e SO_4^- remanescentes na solução, após a sedimentação do precipitado, são idênticas às suas concentrações na solução original. Com isto, provamos que a reação reversa



leva aos mesmos resultados que a reação direta, provando assim a existência do equilíbrio. Combinemos as equações numa só:



(Na realidade, a situação não é tão simples. O precipitado formado quando Ca^{++} e SO_4^- se misturam à temperatura ambiente não é CaSO_4 anidro, mas gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esta complicação será discutida mais adiante, mas para a presente discussão isto não tem importância.)

A constante de equilíbrio para a equação (1-12) é

$$K = \frac{(\text{Ca}^{++})(\text{SO}_4^-)}{(\text{CaSO}_4)} \quad (1-13)$$

As concentrações de Ca^{++} e SO_4^- podem ser expressas em mol por litro de solução. Mas que significado poderemos dar à expressão (CaSO_4) , com referência à "concentração" de sulfato de cálcio sólido em equilíbrio com sua solução saturada? Poderíamos pressupor que o efeito do CaSO_4 sobre o equilíbrio, determinado pela sua taxa de ionização, seria uma função da superfície sólida exposta à solução. Na realidade, desde que a solução seja mantida em estado de agitação, a superfície exposta não tem nenhuma influência; tanto a reação direta quanto a reversa ocorrem somente na superfície sólida e nenhuma é mais ou menos afetada pela área exposta. (Este argumento não leva em conta o efeito de minúsculos cristais de sólido, o que será discutido mais tarde.) Assim, a "concentração" do sólido é, efetivamente, constante, seja sua quantidade grande ou pequena. Daremos o valor 1 a esta constante de concentração, de maneira que não aparecerá na constante de equilíbrio

$$K = (\text{Ca}^{++})(\text{SO}_4^-) \quad (1-14)$$

Estritamente falando, o K da Eq. (1-14) estaria relacionado com o K da Eq. (1-13) pelo fator (CaSO_4) .

Generalizando, a concentração de qualquer sólido puro (ou líquido puro) participando num equilíbrio é assumida como sendo igual a 1, a fim de não precisar aparecer explicitamente na expressão da constante. Por exemplo, se colocarmos CaSO_4 sólido numa solução de bário, estabelece-se rapidamente o seguinte equilíbrio:



Tanto o CaSO_4 quanto o BaSO_4 nesta equação são precipitados sólidos, de maneira que a constante de equilíbrio é simplesmente

$$K = \frac{(\text{Ca}^{++})}{(\text{Ba}^{++})} \quad (1-16)$$

Um outro exemplo é a formação de hematita a partir de magnetita, por aquecimento em presença de oxigênio

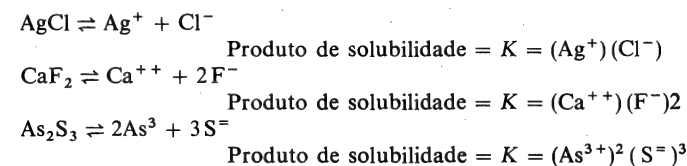


Tanto o Fe_3O_4 como o Fe_2O_3 são sólidos, de modo que a constante deve ser

$$K = \frac{1}{(\text{O}_2)^{1/2}} \quad (1-18)$$

significando que ambos os óxidos podem coexistir em equilíbrio somente a uma determinada pressão de oxigênio (para uma determinada temperatura), e esta pressão de forma alguma depende das quantidades relativas de óxidos sólidos presentes.

Uma valor como o K na Eq. (1-14) é um tipo importante de constante de equilíbrio, chamada *produto de solubilidade*. Para qualquer sal pouco solúvel, pode se estabelecer uma constante similar representando o produto das concentrações iônicas. Por exemplo,



Os valores numéricos dos produtos de solubilidade acham-se no apêndice, Tabela VII-I.

A vantagem da utilização dos produtos de solubilidade pode ser ilustrada por alguns exemplos. Para CaSO_4 o valor de K determinado experimentalmente é $3,4 \times 10^{-5}$ a 25°C . Com este valor podemos rapidamente calcular a solubilidade do CaSO_4 em água pura. A solubilidade em mol por litro é igual à concentração de Ca^{++} (ou de SO_4^-) na solução saturada, desde que cada mol de CaSO_4 que dissolve produza 1 mol de cada um dos íons na solução. Assim,

$$\text{Solubilidade} = (\text{Ca}^{++}) = (\text{SO}_4^-)$$

e

$$(\text{Solubilidade})^2 = (\text{Ca}^{++})(\text{SO}_4^-) = K = 3,4 \times 10^{-5},$$

donde

$$\text{Solubilidade} = 5,8 \times 10^{-3} M$$

Para este caso simples a solubilidade é a raiz quadrada do produto de solubilidade. Em geral, isto não é verdade nos casos geológicos, uma vez que a maioria das águas naturais contém Ca^{++} e SO_4^- provenientes de outras fontes.

A relação ideal entre solubilidade e produto de solubilidade não é tão simples para um sal como CaF_2 , pois os íons são formados em concentrações desiguais. Cada mol de sódio que dissolve produz um mol de Ca^{++} e dois mol de F^- . Consequentemente, a solubilidade pode ser considerada como sendo igual à concentração de Ca^{++} e a concentração de F^- pode ser expressa como sendo igual a $2(\text{Ca}^{++})$. O valor medido de K é $10^{-10,5}$ a 25°C . Então,

$$\begin{aligned} K &= 10^{-10,5} = (\text{Ca}^{++})(\text{F}^-)^2 = 4(\text{Ca}^{++})^3 \\ (\text{Ca}^{++}) &= (0,25 \times 10^{-10,5})^{1/3} = 10^{-3,7} M = \text{solubilidade de } \text{CaF}_2 \end{aligned}$$

Deve-se observar que este resultado é válido somente para o caso de CaF_2 em contato com água não contendo nem Ca^{++} nem F^- provenientes de outras fontes.

Voltando a CaSO_4 , vejamos como a solubilidade é influenciada por outros íons presentes na solução, principalmente por excesso de Ca^{++} ou SO_4^- . Qual é a solubilidade, por exemplo, de CaSO_4 numa solução de CaCl_2 0,1 M? Seja x esta solubilidade; a quantidade de Ca^{++} na solução será $(x + 0,1)$, pois o CaSO_4 contribui com x mol/litro e o CaCl_2 com 0,1. A concentração de SO_4^- será x , e a constante de equilíbrio é

$$K = (\text{Ca}^{++})(\text{SO}_4^-) = (0,1 + x)(x) = 3,4 \times 10^{-5}$$

Multiplicando, obtemos

$$0,1x + x^2 = 3,4 \times 10^{-5}$$

Esta equação pode ser resolvida pela fórmula do trinômio do 2.º grau, mas novamente procuraremos atalhos de cálculo. Podemos assumir que x não será maior do que a solubilidade que nós calculamos para o caso da água pura, isto é, $5,9 \times 10^{-3}$ M; assim, o termo x^2 deverá ser pequeno em comparação com $0,1x$. Se desprezarmos x^2 , a equação se resolve imediatamente:

$$x = 3,4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Verificamos agora a validade da nossa hipótese de que x^2 é pequeno substituindo o valor acima encontrado na equação original:

$$0,1x + x^2 = 3,4 \times 10^{-5} + 11,6 \times 10^{-8} \cong 3,4 \times 10^{-5}$$

Esta afirmação é verdadeira com uma aproximação de cerca de 0,3%, o que justifica a hipótese feita.

Como vimos, a solubilidade do CaSO_4 numa solução 0,1 M de CaCl_2 é $3,4 \times 10^{-4}$ M, comparada com $5,9 \times 10^{-3}$ M em água pura. A diminuição da solubilidade é um resultado que poderia ter sido antecipado qualitativamente, notando-se que o excesso de Ca^{++} aceleraria a reação reversa do equilíbrio



mas não afetaria a reação direta. Evidentemente, um excesso de SO_4^- também diminuiria a solubilidade; de uma forma geral, para qualquer sal em equilíbrio com sua solução saturada, a solubilidade é menor em presença de um de seus íons. Esta diminuição da solubilidade de um sal devido à presença de um de seus íons na solução é chamada de *efeito do íon comum*. A presença de íons *diferentes* dos produzidos pelo sal, geralmente torna este *mais* solúvel, mas tal fato não poderia ser previsto por um simples raciocínio em termos de equilíbrio.

Como exemplo final, calcularemos o valor de K para a reação de um sal de Bário com CaSO_4 [Eq. (1-15)]. Neste caso, dois cations estão em equilíbrio com dois sais, e as concentrações devem-se ajustar de tal forma que ambos os produtos de solubilidade sejam mantidos:

$$K' = (\text{Ca}^{++})(\text{SO}_4^-) = 3,4 \times 10^{-5}$$

$$K'' = (\text{Ba}^{++})(\text{SO}_4^-) = 1,0 \times 10^{-10}$$

O (SO_4^-) pode ser eliminado dividindo uma equação pela outra:

$$\frac{(\text{Ca}^{++})}{(\text{Ba}^{++})} = K = 3,4 \times 10^5$$

Em outras palavras, BaSO_4 é tão mais insolúvel que o CaSO_4 que a concentração de equilíbrio do Ca^{++} é 340.000 vezes maior que a do Ba^{++} .

Durante toda esta discussão assumimos que a temperatura foi fixada em 25°C. As solubilidades variam com a temperatura e os produtos de solubilidade, consequentemente, também variam, mas a taxa de aumento varia de sal para sal e não pode ser prevista a partir de regras elementares.

O sal que utilizamos como exemplo principal, sulfato de cálcio, é um composto bem conhecido na geologia, aparecendo sob forma de gipsita a anidrita (e também num mineral muito raro, a basanita, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). A gipsita difere quimicamente da anidrita pelo fato de conter água (gipsita é $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e anidrita é CaSO_4), e esta diferença resulta numa pequena diferença de solubilidade. A temperaturas ambientes, a gipsita é ligeiramente menos solúvel (produto de solubilidade $2,5 \times 10^{-5}$ em lugar de $3,4 \times 10^{-5}$), mas, a temperatura mais altas, a anidrita é menos solúvel. A temperatura na qual suas solubilidades se tornam iguais é aproximadamente 50°C em água fresca e 20°C em água de mar, mas estes números não são muito precisos. Isto indica que produtos de solubilidade não descrevem adequadamente todas as complicações que podem surgir no comportamento de sais pouco solúveis, mas servem para fazer previsões aproximadas em sistemas relativamente simples.

1-6. A REGRA DE LE CHATELIER

Nas discussões anteriores (Sec 1.2), foi vista uma propriedade geral dos sistemas em equilíbrio: *um equilíbrio químico reage a qualquer perturbação tendendo a desfazer os efeitos desta perturbação*. O exemplo citado foi o do efeito da adição de H_2 no equilíbrio do HCl; o equilíbrio se desloca no sentido de usar parte do H_2 para reagir com o Cl_2 . O efeito do íon comum dá-nos uma outra ilustração: quando o equilíbrio entre o CaSO_4 e sua solução saturada é perturbado pela adição de SO_4^- , o equilíbrio reage utilizando parte do SO_4^- para aumentar a precipitação de CaSO_4 . Esta propriedade dos equilíbrios é chamada de regra de Le Chatelier, pois foi este físico-químico francês quem primeiro a enunciou explicitamente.

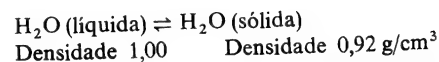
A regra não contém nada de muito profundo. De uma certa forma, é pouco mais do que a redefinição do equilíbrio dinâmico, uma vez que um sistema não pode estar em equilíbrio, a não ser que ele tenda a manter o *status quo*, em outras palavras, a anular os efeitos de uma perturbação provinda do exterior. Assim mesmo, a regra de Le Chatelier é um artifício prático para prever qualitativamente em que sentido um equilíbrio se deslocará em diversas circunstâncias.

Vamos usá-la, por exemplo, no estudo do comportamento de equilíbrios quando há mudanças de temperatura. Notamos inicialmente que as variações de energia nas duas reações de um equilíbrio devem ser iguais e de sentido oposto. Quando uma reação libera calor (ou é *exotérmica*), a outra deve absorver calor (ou ser *endotérmica*), e, de acordo com a lei da conservação da energia, as quantidades de calor devem ser iguais. Ora, se o equilíbrio foi estabelecido e a temperatura é elevada, a regra de Le Chatelier nos diz que o equilíbrio deve reagir tentando anular o efeito do aumento da temperatura. Isto só pode ser realizado se a reação endotérmica, isto é, aquela que absorve calor, for favorecida em detrimento da reação exotérmica. Assim, no exemplo do HCl [Eq. (1-3)], a reação direta entre H_2 e Cl_2 é altamente exotérmica e a reação reversa é endotérmica; consequentemente, a decomposição do HCl é favorecida por altas temperaturas e o equilíbrio se deslocará em direção a H_2 e Cl_2 quando a temperatura sobe. Um segundo exemplo é a ionização da maioria dos sais por dissolução em

água, que é uma reação endotérmica (o que é claramente verificado pelo efeito resfriador que se nota quando um sal altamente solúvel como, por exemplo, o tiosulfato de sódio é dissolvido na água); em consequência, quando o equilíbrio da dissolução foi estabelecido a uma determinada temperatura, uma elevação da mesma provocará a dissolução de uma quantidade adicional de sal.

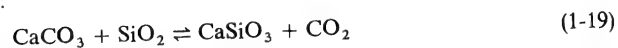
De uma forma geral, o efeito da temperatura sobre um equilíbrio pode ser visto qualitativamente pela simples regra que reações endotérmicas são favorecidas por uma elevação da temperatura, e reações exotérmicas são favorecidas por uma queda da temperatura. Seria razoável supor que a magnitude do efeito da temperatura iria depender da quantidade de energia posta em jogo, mas as relações quantitativas serão vistas num capítulo subsequente.

Uma outra previsão que podemos deduzir da regra de Le Chatelier refere-se ao efeito da pressão total sobre um equilíbrio. Até aqui falamos sobre o aumento ou diminuição da pressão parcial de um único gás e esta pressão foi tratada simplesmente como uma medida de concentração. Suponhamos agora que o equilíbrio foi estabelecido e a pressão total do sistema foi elevada. Como reagirá o equilíbrio a esta modificação? De acordo com a regra, a reação que tende a diminuir a pressão deverá ser favorecida. Será, evidentemente, a reação que conduzirá a um volume total menor. Assim, se o equilíbrio se estabeleceu entre água e gelo, a temperatura de fusão deste,



e, se a pressão foi aumentada, a reação reversa será favorecida porque a água líquida tem volume específico menor (densidade maior) do que o gelo. Esta é uma maneira prolixa de exprimir o conhecido fenômeno de que o gelo pode ser derretido por aplicação de pressão.

Os equilíbrios onde há gases são especialmente sensíveis a mudanças de pressão. Calcário em contato com granito é parcialmente convertido em volastonita de acordo com a seguinte reação:



A reação envolve três sólidos e um único gás CO_2 . A reação direta resulta num grande aumento de volume de forma que altas pressões tenderiam a impedir a formação de volastonita.

Quando ambas as reações de um equilíbrio contêm gases, o aumento de pressão favorecerá a reação que produz um gás ou uma mistura de gases com o menor volume. Isto pode ser facilmente previsto pelo número de moléculas gasosas indicadas pela reação (como uma consequência da lei de Avogadro a qual diz que um mesmo número de moléculas gasosas de qualquer espécie ocupam um mesmo volume, desde que os volumes sejam medidos em idênticas condições de pressão e temperatura). Por exemplo, uma hipótese relativa à formação de depósitos de cassiterita a partir de gases magmáticos é representada pela equação



Nas altas temperaturas de deposição da cassiterita, tanto SnCl_4 como H_2O estariam em estado gasoso, de maneira que a equação mostra três moléculas de gás num termo e quatro no outro. Consequentemente, a reação direta resultaria num aumento de volume e seria favorecida por pressões baixas.

Estes exemplos mostram claramente que a regra de Le Chatelier é um método muito útil para prever qualitativamente os efeitos que as variações de temperatura, pressão total e concentração exercerão sobre os equilíbrios. Vimos também como as variações de concentração podem ser tratadas quantitativamente por meio da equação das constantes de equilíbrio. Voltaremos mais tarde (Capítulo 8) ao problema de estabelecer regras quantitativas para as variações de temperatura e pressão total.

1-7. ESTABILIDADE

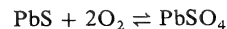
Um outro conceito será mencionado, qualitativamente agora e quantitativamente mais tarde. Trata-se da idéia da estabilidade química, amplamente utilizada nas discussões geológicas mas freqüentemente apresentada de forma ambígua.

Uma substância estável é aquela que não reage facilmente num determinado ambiente. O ouro, em condições normais, é estável, pois não é atacado sensivelmente pelo ar ou pela maioria dos ácidos; o ferro é instável porque enferruja quando exposto ao ar. A água, a temperaturas normais, é um composto estável enquanto o TNT é um composto instável. A sanidina é uma forma de feldspato de potássio estável a altas temperaturas, enquanto que a adularia é uma forma estável a baixas temperaturas. A água em forma líquida, resfriada até -5°C é instável pois congela rapidamente quando perturbada. Uma solução supersaturada de cloreto de potássio é instável pois a adição de um único grão do sal provocaria uma rápida cristalização em toda a solução. Todos estes são exemplos familiares do conceito de estabilidade.

A fim de tornar o uso do termo mais preciso torna-se necessário tomar duas precauções. Primeiramente, a estabilidade não tem sentido a não ser quando relacionada com determinadas condições externas. Dizer que "o ferro é instável" não tem sentido; somente misturas de ferro e ar ou ferro e ácido é que são instáveis. A água é bastante instável a temperaturas normais, mas a 4.000°C ela se decompõe espontaneamente em seus elementos. Dizemos com freqüência que a olivina é um mineral relativamente instável, baseados no fato de que ela se climatiza facilmente quando exposta ao ar e reage facilmente com a sílica a altas temperaturas; mas a olivina em si não é intrinsecamente instável. Rochas metamórficas representam conjuntos de minerais estáveis sob certas condições de pressão e temperatura, mas instáveis quando estas condições mudam. Quando usamos o termo estabilidade, devemos lembrar que uma expressão condicional está implícita — estável *em relação a* determinadas condições de pressão e temperatura e determinados tipos de substâncias associadas.

Uma segunda precaução a ser tomada é que a estabilidade pode ser definida *em relação a equilíbrio ou velocidade de reação*. Ao discutir as misturas de H_2 , Cl_2 e HCl , pode-se dizer que uma mistura rica em HCl é estável a temperaturas normais, enquanto que a mistura de H_2 e Cl_2 é estável acima de 2.000°C , baseados no fato de que o equilíbrio se desloca nessas direções quando a temperatura varia. Por outro lado, a mistura de H_2 e Cl_2 é aparentemente estável no escuro a temperaturas ambientes, pois não se pode perceber nenhuma reação, porém neste caso a estabilidade é devida à baixa velocidade da reação. Um exemplo semelhante é o da galena exposta ao ar. O mineral é, ao que parece, perfeitamente estável, pois pedaços de galena expostos ao ar em museus não apresentam nenhuma modificação mesmo após períodos prolongados. Por outro lado, afloramentos de veios que contêm galena freqüentemente contêm anglesita substituindo completamente o sulfeto ou os restos próximos de sulfeto,

indicando que a galena é lentamente oxidada; trabalhos experimentais confirmam esta dedução, pois mostram que o equilíbrio da reação



é sensivelmente deslocado na direção do sulfato a temperaturas normais. Daí, a estabilidade aparente da galena é um resultado da lentidão da oxidação, e, em termos de equilíbrio, a anglesita é um mineral mais estável. Esta dupla utilização da palavra estabilidade é freqüentemente uma fonte de ambigüidades.

A fim de evitar ambigüidades neste livro, a palavra "estabilidade" será utilizada somente no sentido de "estável em relação ao equilíbrio". Substâncias ou misturas de substâncias que parecem estáveis porque reagem lentamente serão chamadas de "metastáveis" ou "aparentemente estáveis". Tanto a estabilidade como a metastabilidade serão melhor compreendidas quando tivermos examinado as variações de energia em reações de equilíbrio (Capítulo 8).

1-8. CONVENÇÕES

Introduzimos neste capítulo várias convenções arbitrárias para tratar as constantes de equilíbrio. Estas convenções e algumas das definições mais importantes acham-se aqui repetidas para fácil referência.

1. Para uma reação reversível $aA + bB + \dots \rightleftharpoons yY + zZ + \dots$ a constante de equilíbrio é definida como

$$K = \frac{(Y)^y (Z)^z \dots}{(A)^a (B)^b \dots}$$

2. K tem um valor definido para uma determinada equação química e não para uma determinada substância ou processo.
3. Os valores de K são dados para uma temperatura de 25°C e uma pressão total de 1 atm, a não ser que outras temperaturas e pressões estejam especificadas.
4. As concentrações de gases na fórmula da constante de equilíbrio são expressas como pressões parciais em atmosferas.
5. As concentrações de solutos em soluções aquosas são expressas em mol de soluto por litro de solução (*molaridade* ou *concentração molar*, abreviadamente M), ou em mol de soluto por quilograma de água (*molalidade* ou *concentração molar*, abreviadamente m). Em soluções diluídas, a diferença entre os dois não é significativa para cálculos geológicos.
6. Concentrações de sólidos ou líquidos puros e de água em soluções aquosas líquidas estão incluídas nas constantes de equilíbrio e, conseqüentemente, não aparecem na fórmula.
7. Um equilíbrio é chamado *homogêneo* quando todas as substâncias reagentes acham-se numa mesma fase, *heterogêneo* quando elas se acham em duas ou mais fases. A maioria dos equilíbrios que apresentam interesse para a geologia são heterogêneos.
8. Uma mistura é quimicamente *estável* por se achar em equilíbrio ou porque as reações são lentas. Subentenda-se geralmente o primeiro significado, a não ser que o segundo seja expressamente especificado.

1-9. UMA PALAVRA SOBRE A RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS

A resolução de problemas matemáticos não é a finalidade principal deste livro, mas é necessária uma certa fluência no manuseio de constantes de equilíbrio para a compreensão de argumentos geoquímicos. As observações a seguir sobre certos tipos de problemas poderão ser úteis.

1. As constantes de equilíbrio e as concentrações iônicas nas soluções que têm importância para a geologia são, geralmente, números pequenos, que são melhor representados por expressões com expoentes negativos. Tais expressões podem ser escritas com expoentes inteiros (por exemplo, $2,5 \times 10^{-5}$) ou expoentes fracionários (por exemplo, $10^{-4,6}$). Às vezes, uma das formas é mais conveniente do que a outra. Para converter de uma forma para outra, devem-se usar logaritmos e antilogaritmos. Por exemplo, $2,5 \times 10^{-5}$ pode ser escrita com um expoente fracionário como $10^{-4,6}$, pois

$$\log 2,5 \times 10^{-5} = \log 2,5 + \log 10^{-5} = 0,40 - 5 = -4,6$$

e o antilogaritmo de $-4,6$ é $10^{-4,6}$. Um segundo exemplo: $10^{-8,2}$ equivale a $6,4 \times 10^{-9}$, pois $\log 10^{-8,2} = -8,2 = 0,8 - 9$, cujo antilogaritmo é $6,4 \times 10^{-9}$. Com um pouco de prática, estas conversões tornam-se quase automáticas. Nos exemplos que serão apresentados a seguir, ambas as formas de expressão serão utilizadas.

2. Como os problemas de equilíbrio estão baseados em equações químicas, a primeira condição para equacionar um problema é assegurar-se de que a equação ou equações são exatas. Isto significa que cada equação: (1) deve ser dimensionada tanto com respeito ao número de átomos como às cargas, e (2) deve ser quimicamente consistente para o ambiente especificado no problema. Equações químicas mal dimensionadas ou não considerando as condições reais do problema são as fontes mais comuns de erros na resolução de problemas.

3. Para um problema envolvendo um equilíbrio simples, geralmente a única equação necessária é a expressão da constante de equilíbrio. Isto deve ser feito cuidadosamente, seguindo as convenções resumidas na seção anterior; se as convenções forem negligenciadas, inúmeras confusões resultarão. O enunciado do problema fornece, então, relações suficientes entre as concentrações, de modo que somente uma delas pode ser tomada como incógnita e denominada "x". Por exemplo, na decomposição de HCl gás (Sec. 1-2), H_2 e Cl_2 devem ser produzidos em quantidades iguais e cada um pode ser denominado "x"; por isso a concentração do HCl remanescente é a pressão inicial menos "2x". Como outro exemplo, quando CaSO_4 é agitado numa solução 0,1 M de CaCl_2 (Sec. 1-5), a incógnita x conveniente é a solubilidade; estequiometricamente isto é igual a (SO_4^{2-}) , e a concentração do Ca^{++} é "x" mais os 0,1 mol/litro já presentes na solução de CaCl_2 .

4. Para um problema envolvendo diversos equilíbrios, é muitas vezes mais conveniente escrever consecutivamente diversas equações com as diversas incógnitas e resolvê-las simultaneamente. Tais problemas serão ilustrados no Capítulo 2.

5. É característica desta espécie de problema que a equação dêse modo obtida para a solução seja de difícil manuseio matemático, mesmo quando o problema original pareça razoavelmente simples. Praticamente sempre a equação resulta do segundo

grau, e equações do terceiro e quarto graus são comuns. Existem métodos algébricos para a resolução de tais equações, mas são trabalhosos e cansativos. Contudo, geralmente, soluções aproximadas podem ser obtidas de modo rápido através da observação de que alguns termos da equação são necessariamente menores que outros de modo que podem ser desprezados. As soluções aproximadas podem ser refinadas por processo de aproximações sucessivas, mas para questões geológicas, e para muitas questões químicas, os refinamentos são usualmente desnecessários. A verdadeira perícia no manuseio das equações de constantes de equilíbrio está em sentir-se que aproximações são razoáveis, de modo que as soluções podem ser obtidas rápida e facilmente.

6. A solução de um problema não pode ter precisão maior do que a dos seus próprios dados. Se, por exemplo, o produto de solubilidade de anidrita fôsse $3,4 \times 10^{-5}$, cálculos matemáticos não restringidos pelo bom senso dariam para a solubilidade em água pura o valor $5,832 \times 10^{-3} M$. Como a constante de equilíbrio é dada somente com dois algarismos significativos, todos os algarismos depois dos dois primeiros na resposta não têm significado. Não somente a inútil precisão matemática deve ser evitada; em trabalhos geoquímicos é também infrutífero alcançar precisão além daquela que as condições naturais permitem. Suponhamos, por exemplo, que o produto de solubilidade da anidrita tenha sido medido muito precisamente, de modo que a solubilidade em água pura a $25^\circ C$ possa ser seguramente fixada em $5,82 \times 10^{-3}$ ao invés de $5,80 \times 10^{-3} M$. Isto não teria nenhum significado geológico, porque nenhuma solução natural apresenta suficiente variação na temperatura e contém suficiente número de outros íons para variar a solubilidade de um valor maior que esta diferença.

7. Como as respostas são obtidas geralmente por aproximação e como se espera que as respostas sejam mais adequadas a situações geológicas que a situações de laboratório, é muito importante que, em problemas desta espécie, as respostas sejam verificadas quanto a absurdos. Uma vez que um problema tenha sido resolvido, três perguntas devem ser feitas: (1) Tem a resposta uma precisão razoável? (2) A solução exprime as equações matemáticas com um limite tolerável de precisão? (3) Seria a solução significativa em situações naturais, quando algumas variáveis não consideradas estão sempre presentes?

8. Os problemas neste livro são abordados mais pela sua aplicabilidade do que pela lógica. Os métodos de resolução são adaptados a cada problema e, tanto quanto possível, é dada ênfase às relações físicas mais do que à elegância matemática. As pessoas diferem na espécie de caminho matemático que podem seguir mais facilmente e algumas acharão preferível um desenvolvimento rigorosamente lógico. Para tais leitores recomendamos particularmente duas referências da lista do fim do capítulo: Garrels & Christ (1965) e Butler (1964).

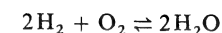
PROBLEMAS

As respostas de alguns dos problemas numéricos são dadas no Apêndice XII.

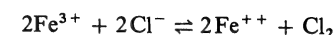
1. Uma mistura de hidrogênio e oxigênio à temperatura ambiente não reage de maneira apreciável, mas, quando em contato com uma chama ou uma faísca elétrica, explode violentamente quando os dois gases unem-se para formar água. Vapor

d'água é estável mesmo a altas temperaturas, dissociando-se em seus elementos numa proporção considerável somente acima de $1.500^\circ C$. A $2.000^\circ C$ e 1 atm, sua dissociação é cerca de 0,4%.

- (a) Determine uma expressão para a constante de equilíbrio da reação



- (b) Calcule o valor da constante a $2.000^\circ C$.
 - (c) Se um excesso de hidrogênio for adicionado à mistura em equilíbrio a $2.000^\circ C$, como será afetado o equilíbrio?
 - (d) Se aumentarmos a pressão total de uma mistura em equilíbrio a $2.000^\circ C$, como será afetado o equilíbrio?
 - (e) Qual reação é exotérmica: a direta ou a inversa? Como, então, é afetada a composição de uma mistura em equilíbrio pelo aumento da temperatura?
 - (f) Uma mistura de hidrogênio e oxigênio é estável à temperatura ambiente?
2. Estabelece-se equilíbrio quando excesso de CaF_2 é dissolvido heterogênea ou homogêneamente em água? Quais fases estão presentes?
 3. O produto de solubilidade do $CaCO_3$ a $25^\circ C$ é $4,5 \times 10^{-9}$.
 - (a) Calcule a solubilidade do $CaCO_3$, em água pura, a $25^\circ C$. Expresse a solubilidade em (1) mol por litro, (2) gramas de $CaCO_3$ por 100 ml, (3) partes por milhão (ppm) de Ca.
 - (b) Calcule a solubilidade de $CaCO_3$ numa solução de $0,05 M CaCl_2$ a $25^\circ C$.
 - (c) Qual é a relação entre SO_4^{2-} e CO_3^{2-} numa solução com $CaSO_4$ e $CaCO_3$ em equilíbrio?
 4. A solubilidade de Ag_2SO_4 a $25^\circ C$ é 0,8 g/100g H_2O . Calcule o produto de solubilidade.
 5. A constante de equilíbrio para a Eq. (1-17) é 5×10^{43} . Calcule a pressão do oxigênio em equilíbrio com uma mistura de hematita e magnetita a $25^\circ C$. Quantas moléculas por litro esta representa?
 6. A constante de equilíbrio para a reação



é aproximadamente 10^{-20} . Calcule a relação $(Fe^{++})/(Fe^{3+})$, no equilíbrio, para (a) $(Cl_2) = 1$ atm e $(Cl^-) = 1 M$, e (b) $(Cl_2) = 10^{-10}$ atm e $(Cl^-) = 1 M$. Seria de se esperar que o cloro oxidasse Fe^{++} apreciavelmente a temperatura ambiente? Poderia esperar que fosse sentido o cheiro do Cl_2 numa solução de $FeCl_3$?

7. O produto de solubilidade do PbS é $10^{-27,5}$ e o do ZnS $10^{-23,8}$. Qual a relação entre (Pb^{++}) e (Zn^{++}) em equilíbrio com galena e esfalerita (blenda)? Se uma solução contivesse 1.000 vezes mais Zn^{++} do que Pb^{++} e atravessasse uma mistura de sulfetos, a galena seria substituída pela esfarelita ou a esfarelita substituída pela galena?

8. Pelo seu conhecimento geral do comportamento químico e ocorrência geológica das substâncias seguintes, indique quais são estáveis e quais são metastáveis em temperaturas ambientes.
- (a) Quartzo exposto ao ar.
 - (b) Magnetita exposta ao ar.
 - (c) Uma mistura de olivina e sílica.
 - (d) Uma mistura de caulinita e calcita.
 - (e) Petróleo exposto ao ar.
 - (f) Cassiterita exposta ao ar.
 - (g) Óxido de cálcio exposto ao ar.
9. Na Sec. 1-5, para a relação $(Ca^{++})/(Ba^{++})$ em equilíbrio com $CaSO_4$ e $BaSO_4$ foi determinado o valor $3,4 \times 10^5$. Quais são as concentrações de Ca^{++} e Ba^{++} na solução? Qual é a concentração de SO_4^{--} ?
10. Suponhamos que uma solução esteja saturada com sulfato de cálcio, mas sem a presença de sulfato de cálcio sólido. Se adicionarmos uma pequena quantidade de uma solução bastante concentrada de um sal de cálcio mais solúvel (digamos, 1 M $CaCl_2$), será de se esperar a formação de um precipitado? Explicar.

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

- BUTLER, J. N., *Ionic Equilibrium, a Mathematical Approach*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1964. A base matemática para cálculos de equilíbrio, de um ponto de vista químico, é apresentada para muitas espécies de reações. O tratamento matemático não é difícil, e é suposto um menor conhecimento de físico-química do que no "Garrels & Christ". O mesmo autor e editor também publicaram um volume menor e mais barato, "Solubility and pH Calculations" que abrange vários tópicos do livro em referência.
- GARRELS, R. M. e C. L. CHRIST, *Minerals, Solutions, and Equilibria*, Harper & Row, Publishers, Incorporated, New York, 1965. O tratamento matemático de constantes de equilíbrio e reações importantes na geologia é feito com grande minúcia, com mais atenção ao rigor formal do que foi dada neste capítulo. É suposto um bom conhecimento prévio de físico-química.
- PAULING, L., *College Chemistry*, 3.^a edição, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1964. Um excelente livro-texto elementar, com nível levemente mais avançado que "Sienko & Plane".
- SIENKO, M. J., e R. A. Plane, *Chemistry*, 2.^a edição, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961. Os assuntos abordados neste livro ou num livro-texto similar de química moderna devem ser familiares ao leitor. Sienko e Plane dão um tratamento elementar particularmente bom sobre condições de equilíbrio e reação, além do necessário conhecimento prévio de química descritiva, métodos de balanceamento de equações e o manuseio simples de cálculos químicos.

2 ácidos e bases

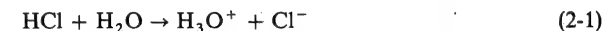
Os três termos: ácido, base e álcali são expressões muito antigas, utilizadas em trabalhos geológicos e químicos, mesmo antes do desenvolvimento moderno dessas ciências que ocorreu por volta dos fins do século XVIII. Com o aumento dos conhecimentos, por um lado quanto à origem das rochas, e, pelo outro, das reações químicas, o significado destas três palavras foi gradualmente modificado. Infelizmente, as mudanças na geologia e na química não foram as mesmas. O uso atual difere em diversos aspectos importantes, criando muita confusão na geoquímica, uma vez que não se sabe se um determinado autor usa-as no sentido químico ou no geológico.

Um dos objetivos deste capítulo será o de desfazer esta confusão na nomenclatura, de modo que possamos usar as palavras ácido, base e álcali com seu significado preciso. Uma segunda finalidade é estender a discussão do equilíbrio químico, iniciada no primeiro capítulo, uma vez que este conceito é uma ferramenta poderosa na sistematização do nosso conhecimento das reações ácido-base.

2-1. DEFINIÇÕES QUÍMICAS

Ácidos, desde o tempo de Robert Boyle (1663), têm sido descritos como substâncias de gosto azêdo e com a propriedade de dissolver muitas substâncias, mudar a coloração de pigmentos vegetais, tais como o tornassol, e reagir com bases, formando sais. No começo do século XIX foi demonstrado que o elemento básico comum a todos os ácidos é o hidrogênio. No final do mesmo século, como parte de sua teoria iônica, Arrhenius postulou que os ácidos diferem dos outros compostos de hidrogênio pela propriedade de dissociar-se parcialmente na água liberando íons de hidrogênio, H^+ . Seguindo Arrhenius, os químicos da atualidade associam as propriedades ácidas de uma solução à presença de íons de hidrogênio livre.

No século atual, Brønsted e outros mostraram que este conceito não pode ser correto, pois o H^+ não é nada mais do que um próton isolado, que por si só não poderia existir em presença de água. Ele necessitaria ser hidratado, formando o íon H_3O^+ (íon hidrônio), de forma que a ionização de um ácido seria representada por uma equação do tipo



e não a formulação simplificada, apresentada por Arrhenius



De acordo com Brønsted, um ácido é uma molécula, ou um íon, capaz de fornecer H^+ a uma outra molécula ou íon [como o HCl fornece-o a H_2O na Eq. (2-1)]; em outras palavras, um ácido é um “doador de prótons”. Outros químicos apresentaram objeções à representação de Brønsted, alegando que a água forma moléculas associadas do tipo $(H_2O)_2$ e $(H_2O)_3$, de maneira que o “íon hidrônio” também inclui $H_5O_2^+$ e $H_7O_3^+$, além do H_3O^+ . Uma outra generalização tem sido sugerida pelos químicos, os quais gostariam de eliminar o termo hidrogênio da definição, descrevendo como “ácida” toda a substância cujas moléculas podem reagir com pares de elétrons livres de outros compostos.

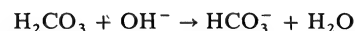
Estritamente falando, não existe uma definição química correta de ácido que seja suficientemente simples para uso corriqueiro. Felizmente, a despeito de suas diferenças aparentes, as várias definições fornecem interpretações consistentes e não

muito diferentes entre si das reações mais comuns. Podemos, pois, escolher a expressão mais conveniente para fins geológicos, sabendo que a mesma não é estritamente exata, mas a imprecisão incorrida é demasiadamente pequena para afetar a previsão geológica. Escolhemos pois a representação mais simples do tipo apresentado por Arrhenius [Eq. (2-2)]; definimos, então, um ácido como *uma substância contendo hidrogênio e que libera íons livres de hidrogênio quando dissolvida na água* e descrevemos as propriedades características dos ácidos como sendo as propriedades do íon hidrogênio.

A palavra *base* tem uma história semelhante. Por muito tempo foi usada vagamente para descrever substâncias cuja solução aquosa têm uma consistência saponífera, um gosto amargo, a propriedade de neutralizar ácidos e reverter as mudanças de coloração que os ácidos produzem em pigmentos vegetais. Tais propriedades são encontradas numa grande variedade de substâncias, aparentemente não correlacionadas uma com a outra amônia, óxidos metálicos, carbonatos, hidróxidos e outros. Desde os tempos de Arrhenius, as propriedades comuns a todas as bases têm sido relacionadas com as do íon hidróxido, OH^- , e o termo é geralmente restrito a compostos como NaOH e Ca(OH)_2 que dissociam fornecendo diretamente este íon:



Brønsted descreveu o OH^- como sendo uma base em si e generalizou o termo incluindo todos os íons e moléculas que, como o OH^- , são capazes de associar-se com o H^+ ("receptores de prótons"). Na terminologia de Brønsted, uma reação de neutralização tal como



é descrita como uma transferência de um próton do doador (ácido) H_2CO_3 ao receptor (base) OH^- ; na terminologia mais antiga de Arrhenius, uma base solúvel como o NaOH forneceu OH^- para reagir com ácido. Brønsted inclui na sua definição de bases substanciais tais como a amônia, NH_3 , pois esta combina com H^+ para formar NH_4^+ ; o íon carbonato, CO_3^{--} , pois este forma facilmente HCO_3^- ; e íon sulfeto, S^{--} , pois forma HS^- . Como no caso dos ácidos, ambas as maneiras de descrever as bases são menos diferentes do que as aparências indicam. Para fins geológicos, a descrição de Arrhenius é mais conveniente; assim, definiremos base como *uma substância contendo o grupo OH que fornece OH^- quando dissolvida na água*. Descreveremos as propriedades características das bases como sendo as propriedades características do íon hidróxido.

Alcali é uma palavra de origem árabe usada para descrever o extrato amargo produzido pela lixiviação das cinzas de uma planta do deserto. Foi ampliada para incluir os sais de gosto amargo que às vezes se depositam nos lagos do deserto (principalmente a substância que chamamos de carbonato de sódio) e, mais tarde, outros compostos preparados a partir desses sais e de extratos de cinzas vegetais. Hoje em dia, refere-se geralmente a bases solúveis fortes tais como o NaOH , o KOH e o Ba(OH)_2 , mas o seu emprego não é totalmente consistente. O adjetivo *alcalino* é praticamente um sinônimo de *básico*, referindo-se a qualquer solução que contenha quantidades apreciáveis de OH^- ou qualquer substância capaz de formar tais soluções. O termo

"metal alcalino", daí derivado, refere-se ao grupo sódio, potássio, lítio, rubídio, célio, e o termo "metal alcalino-terroso" refere-se ao grupo cálcio, estrôncio, bário (frequentemente incluindo também magnésio, berílio e rádio).

2-2 UTILIZAÇÃO GEOLÓGICA

As várias nuances de significado dadas pelos químicos a ácidos, bases e álcalis são suficientemente confusas, mas, na geologia, a situação é ainda pior.

Muitos óxidos não metálicos dissolvem-se na água formando ácidos (CO_2 e SO_3 são exemplos comuns), e os termos "óxido ácido" e "anidrido ácido" frequentemente engloba óxidos não-metálicos, sejam ou não muito solúveis. Assim, o SiO_2 torna-se um "óxido ácido" e rochas contendo alto teor de SiO_2 tornam-se rochas "ácidas". Analogamente, o termo "óxido básico" é usado para qualquer óxido metálico, sem considerar se o mesmo é suficientemente solúvel de maneira a fornecer quantidades apreciáveis de OH^- , e rochas "básicas" são as que contêm um excesso de óxidos metálicos (especialmente MgO , FeO e CaO) em relação a SiO_2 . Os óxidos de sódio e potássio, em terminologia geológica, são comumente chamados de "alcalinos" em lugar de básicos e rochas contendo quantidades excepcionalmente grandes desses óxidos são chamadas de alcalinas ou alcálicas.

Essa discrepância em relação à terminologia utilizada na química é uma parte da confusão, mas ainda não é tudo. Uma solução cuja análise indica uma preponderância dos ânions comuns como Cl^- , SO_4^{--} , HCO_3^- em relação aos cátions comuns Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} é forçosamente ácida (a não ser que se encontrem presentes cátions não comuns em quantidade suficiente para completar a carga positiva), e, a partir desse fato, assume-se frequentemente que a mera presença de íons como Cl^- e SO_4^{--} (bem como F^- , Br^- e H_2BO_3^-) implica num meio ácido. Analogamente, uma solução contendo quantidades apreciáveis de Na^+ e K^+ é habitualmente descrita como alcalina, sem considerar a quantidade de OH^- ou H^+ presentes. Os termos base e básicos estão sujeitos a interpretações ainda mais amplas. Na análise das rochas, "base" pode se referir tanto a óxidos como a metais; "troca básica" e "frente básica" referem-se ao movimento de íons metálicos; raramente se sabe se "base" refere-se apenas a ferro e magnésio ou se também inclui cálcio, sódio e potássio. Assim, quando um geólogo fala de uma "solução alcalina", uma "zona de alteração ácida" ou um "meio básico", suas afirmações não são precisas, a não ser que os termos sejam mais exatamente delimitados.

Na geoquímica, as palavras ácido, base e álcali são utilizadas com grande frequência e seria desejável que tivessem um significado mais preciso do que o atualmente compreendido pela terminologia geológica corrente. Aderiremos estritamente às definições químicas acima mencionadas, utilizando "ácido" somente com referência ao íon hidrogênio e "base" ao íon hidróxido. "Álcali" terá o significado de uma base forte, e "alcalino" será sinônimo de "básico", com exceção dos termos "metal alcalino" e "metal alcalino-terroso", que serão empregados no seu sentido corriqueiro. Em lugar de chamar uma rocha rica em quartzo de "ácida", nós a descreveremos como *félsica* ou *silícica*. Para rochas e minerais "básicos" usaremos o termo *máficos*. Rochas ricas em sódio e potássio continuarão a ser chamadas *alcalinas* ou *alcálicas*, pois não existem outros termos mais convenientes. Estas definições talvez não sejam as ideais, mas têm a vantagem de evitar as ambigüidades mais evidentes encontradas na literatura geológica.

2-3. O POTENCIAL HIDROGENÔNICO pH

Quando o HCl dissolve na água, a diferença de condutividade, o abaixamento da temperatura de congelamento e outras propriedades indicam que o ácido foi completamente ionizado:



Esta equação somente representará um equilíbrio químico se o HCl não dissociado no lado esquerdo da equação for considerado como gás HCl no espaço acima da solução. Dentro da solução propriamente dita, não existem moléculas de HCl (ou sua concentração é negligenciável); a solução consiste simplesmente em íons hidrogênio e íons cloro. Nas concentrações que têm interesse para a geologia, não há necessidade de considerar o equilíbrio entre íons e ácido não dissociado.

Analogamente, quando uma base forte como o NaOH é dissolvida na água, sua ionização é completa:



Esta equação representa um equilíbrio apenas no caso de uma solução muito concentrada em contato com NaOH sólido. Nas situações geológicas, a solução de NaOH pode ser simplesmente considerada como íons independentes de Na^+ e OH^- .

A reação entre um ácido e uma base, chamada *neutralização*, é ilustrada na sua forma mais simples quando misturamos soluções diluídas de HCl e NaOH:

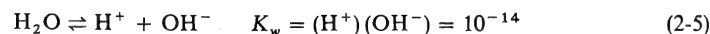


Ou, mais simplesmente, como o Na^+ e o Cl^- não são afetados,



Esta mesma equação representa a neutralização de qualquer ácido forte por uma base forte qualquer.

O que acontecerá quando uma solução, contendo exatamente 1 equivalente de ácido, for neutralizada de maneira cuidadosa, com exatamente 1 equivalente de base? À primeira vista, poderia parecer que todo o H^+ e o H^- foram utilizados de forma que a solução neutra não conteria nenhum desses íons. Experimentalmente, verificamos que isto não acontece, pois a própria água é ligeiramente ionizada. A reação indicada pela Eq. (2-4) dá-se até que o H^+ e o OH^- atinjam uma concentração igual de $10^{-7}M$, quando, então, a solução, por definição, é neutra. Em outras palavras, a constante de ionização da água é



É uma coincidência conveniente, para simplicidade de cálculos, que o expoente indicado na Eq. (2-5), arredondado para -14 seja, na realidade, um número tão próximo de um número inteiro a 25°C. Um valor mais exato desse expoente seria -13,94, mas, para todos os efeitos práticos, a temperatura ambiente, o valor desta constante tão

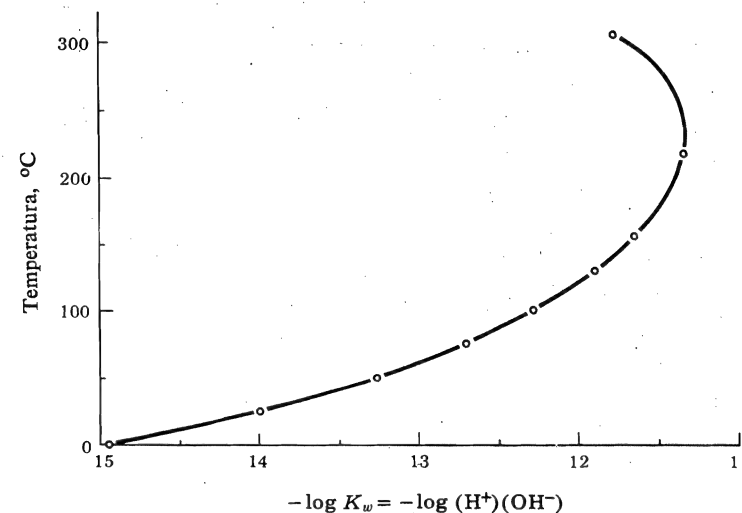


FIG. 2-1. Variação da constante de ionização da água com a temperatura. Dados provenientes de Sillén (1964).

importante é tomado sendo 10^{-14} . A variação desta constante com a temperatura é indicada na Fig. 2-1.

O produto $(\text{H}^+)(\text{OH}^-)$ é constante para todas as soluções aquosas e não somente para as neutras. Isto significa que o H^+ acha-se presente mesmo em soluções fortemente básicas e o OH^- em soluções fortemente ácidas — em concentrações mínimas, naturalmente, mas suficientes para manter o produto de (H^+) por (OH^-) igual a 10^{-14} . Segue-se daí que a acidez ou a alcalinidade de uma solução podem ser especificadas apenas pela concentração de H^+ ou de OH^- . Assim, uma solução 1N de um ácido forte conterá 1M de H^+ , uma solução neutra conterá $10^{-7}M$ de H^+ , e uma solução 1N de uma base forte conterá $10^{-14}M$ de H^+ . (O símbolo N, “normal”, representa equivalentes de ácido ou base por litro de solução). Desta forma, toda a gama, desde ácidos fortes até bases fortes, pode ser expressa em termos de (H^+) , como uma série de potências de 10. Podemos simplificar ainda mais esta representação descartando os 10 e usando somente o expoente, variando o sinal deste de negativo para positivo. Os números assim obtidos são chamados valores de pH. Numa linguagem mais formal, definiremos o pH de uma solução como o *logaritmo negativo da concentração de íons hidrogênio*. Uma solução 1N de um ácido forte tem um pH = 0, uma solução neutra pH = 7 e uma solução 1N de uma base forte pH = 14. Uma solução contendo $3 \times 10^{-4}M$ de H^+ tem um pH igual a 3,5; se contiver $10^{-5,3}M$ de OH^- , seu pH será 8,7.

Na natureza, a maioria dos pH observados situa-se entre 4 e 9. Correntes de água, nas regiões úmidas, apresentam geralmente valores entre 5 e 6,5; nas regiões áridas, entre 7 e 8. A água do solo, principalmente se houver abundância de vegetação deteriorando, poderá apresentar um pH de 4 ou até ligeiramente inferior. A água do oceano tem normalmente um pH entre 8,1 e 8,3. Nos desertos, a água do solo ou dos

Em outros termos, "0,01M de H_2CO_3 " significa "uma solução obtida dissolvendo-se 0,01 mol de CO_2 num litro d'água"; parte do ácido estará presente sob forma de íons, mas a designação 0,01M de H_2CO_3 refere-se à quantidade total dissolvida. Por outro lado, a expressão (H_2CO_3) na Eq. (2-11) representa a concentração de moléculas ácidas não-ionizadas, somente.

Uma outra equação pode ser armada para exprimir o fato de que a solução é eletricamente neutra, i. e., que a concentração de cargas positivas deve ser igual à concentração de cargas negativas:

$$(\text{H}^+) - (\text{OH}^-) + (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) \quad (2-12)$$

[O coeficiente antes da (CO_3^{2-}) é necessário, pois cada mol de um anion bivalente equivalente a 2 mol de carga negativa. Assim, quando x mol de CO_3^{2-} acham-se presentes, eles devem ser contrabalançados por 2x mol de H^+ .] Uma outra relação que deve ser satisfeita em qualquer solução aquosa é a representada pela equação (2-5)

$$(\text{H}^+)(\text{OH}^-) = 10^{-14} \quad (2-5)$$

Temos agora um conjunto de cinco Eqs. [(2-9), (2-10), (2-11), (2-12) e (2-5)] correlacionando cinco concentrações incógnitas (concentrações de H^+ , OH^- , H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-}). As equações incluem três constantes determinadas experimentalmente (K_1 , K_2 , K_w) e a concentração de carbonato total, dada, 0,01M. Para determinar o pH basta resolver as cinco equações pelas regras comuns da álgebra, determinando o valor de (H^+).

Porém, um exame superficial das equações indica que o problema algébrico está longe de ser simples. Como notamos anteriormente, (Sec. 1-9), esta é uma situação comum em problemas baseados em constantes de equilíbrio: estabelecem-se equações simples relacionando as concentrações das substâncias em um equilíbrio e, então, percebe-se que o trabalho matemático necessário para resolver as equações é muito grande. Algumas vezes, uma solução formal completa é necessária, mas, como regra, tenta-se evitar o trabalho matemático efetuando-se aproximações. Especialmente em problemas tratando de situações geológicas, onde grande precisão não seria necessária, métodos aproximados em geral fornecem soluções satisfatórias.

Assim, no presente exemplo, notamos primeiramente que K_2 é cerca de 10.000 vezes menor que K_1 . Isto significa que a contribuição da segunda ionização, para a (H^+), é pequena comparada com a contribuição da primeira ionização. Desde que a única fonte de CO_3^{2-} na solução é a segunda ionização, poderíamos também supor que a concentração desse íon é pequena. Por isso, supomos, preliminarmente, que a (CO_3^{2-}) nas Eqs. (2-11) e (2-12) é desprezível em comparação com (H_2CO_3) e (HCO_3^-). Uma segunda hipótese razoável é a de que a (OH^-) é pequena relativamente a (H^+), desde que iniciamos dissolvendo um ácido na água. Usando estas hipóteses, determinamos (H^+) igual (HCO_3^-) [da Eq. (2-12)], e, então, as Eqs. (2-9) e (2-11) tornam-se

$$\frac{(\text{H}^+)^2}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 10^{-6,4} \quad (2-13)$$

$$(\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{H}^+) = 0,01 \quad (2-14)$$

oásis poderá ter um pH igual a 9 ou mesmo superior. Os valores mais baixos de pH encontrados na natureza foram constatados em soluções em contato com piritita em oxidação; nestes ambientes foram encontrados valores inferiores a 0.

2-4. CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS

Se compararmos soluções de ácidos sulfúrico e carbônico de mesma concentração ácida total, a solução de H_2SO_4 apresentará atividade ácida muito mais acentuada. Em comparação com uma solução 0,1M de H_2CO_3 , uma solução 0,1M de H_2SO_4 tem um gosto mais azedo, um efeito mais acentuado em pigmentos indicadores e uma ação mais forte como solvente de metais. O ácido sulfúrico é, portanto, descrito como um ácido *forte*, e o ácido carbônico como ácido *fraco*. A diferença de comportamento é explicada como uma diferença no grau de ionização, com o H_2SO_4 , em soluções diluídas, quase completamente dissociado em íons, e o H_2CO_3 apenas ligeiramente dissociado.

À primeira vista, poder-se-ia supor que a ionização de um ácido fraco como o H_2CO_3 poderia ser representada por uma reação de equilíbrio da forma



A maneira como o pH se modifica durante uma neutralização gradativa indica, porém, que a reação é mais complexa. Todos os ácidos fracos contendo mais do que um átomo de H por molécula ionizam-se por etapas:



Como outros equilíbrios, estes podem ser equacionados em termos de constantes representando quocientes de concentrações:

$$\frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = K_1 = 10^{-6,4} = 4,2 \times 10^{-7} \quad (2-9)$$

$$\frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} = K_2 = 10^{-10,3} = 5,0 \times 10^{-11} \quad (2-10)$$

Este tipo particular de constante de equilíbrio é chamada *constante de ionização*, ou *constante de dissociação*. Note-se que aqui não podemos desprezar a concentração da substância não-ionizada, como fizemos com o sólido não dissolvido ao formular o produto de solubilidade (Sec. 1-5). As moléculas não-ionizadas [H_2CO_3 na Eq. (2-9) e HCO_3^- na equação (2-10)] estão presentes na solução e, obviamente, sua concentração afeta a concentração de H^+ . As constantes de ionização (Tabela VII-2 no apêndice) são importantes para comparar-se os graus de atividade de diferentes ácidos e para calcular os pH de várias soluções.

Para ilustrar o uso das constantes de ionização na determinação das concentrações de íon hidrogênio, vamos calcular o pH de uma solução 0,01M de H_2CO_3 . O número indicativo da concentração, 0,01M, neste tipo de expressão, refere-se ao carbonato total, i. e.,

$$\Sigma \text{CO}_3 = (\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-}) = 0,01 \text{ mol/litro} \quad (2-11)$$

O problema é então reduzido a duas equações e duas incógnitas. Estas poderiam ser determinadas diretamente sem muita dificuldade, mas devemos primeiramente verificar se sempre podemos evitar este excesso de trabalho matemático, assumindo uma terceira hipótese. O valor de K_1 mostra-nos que o H_2CO_3 é um ácido fraco; por isso a (H^+) proveniente de sua ionização é provavelmente pequena comparada com a concentração de moléculas não-ionizadas. Supomos, portanto, que a (H^+) na Eq. (2-14) pode ser desprezada, e determinamos a (H_2CO_3) igual a 0,01. Nestas condições, a Eq. (2-13) pode ser resolvida diretamente, em termos de (H^+) :

$$(H^+)^2 = 0,01 \times 10^{-6,4} \quad (H^+) = 10^{-4,2} M \quad pH = 4,2$$

As concentrações dos outros íons deverão ser, aproximadamente,

$$(HCO_3^-) = (H^+) = 10^{-4,2} M$$

$$(OH^-) = \frac{10^{-14}}{(H^+)} = 10^{-9,8} M$$

$$(CO_3^{2-}) = \frac{10^{-10,3} (HCO_3^-)}{(H^+)} = 10^{-10,3} M$$

Uma solução obtida mediante tantas aproximações deve ser verificada substituindo-se as respostas em todas as equações iniciais:

$$10^{-4,2} \frac{10^{-4,2}}{0,01} = 10^{-6,4} \quad (2-9)$$

$$10^{-4,2} \frac{10^{-10,3}}{10^{-4,2}} = 10^{-10,3} \quad (2-10)$$

$$10^{-10,3} + 10^{-4,2} + 0,01 = 0,01 \quad (2-11)$$

$$10^{-4,2} = 10^{-9,8} + 10^{-4,2} + 2 \times 10^{-10,3} \quad (2-12)$$

As duas primeiras equações são igualdades perfeitas (como devem ser, em decorrência das hipóteses assumidas), mas as duas últimas não são, obviamente, tão perfeitas. A Eq. (2-11) apresenta maior discrepância; esta resulta em dizer que $0,01006 = 0,01$, ou que $1,006 = 1,000$. O erro é menor do que 1%, o qual, para a maioria dos objetivos geológicos (bem como para muitos objetivos químicos), é inconsequente. As hipóteses assumidas estão portanto plenamente justificadas e uma solução mais exata, obtida pela resolução algébrica das cinco equações, forneceria uma precisão totalmente ilusória.

Sendo regra geral que a primeira constante de ionização de um ácido fraco é maior que a segunda por um fator de 10^4 a 10^6 , devemos usar o mesmo raciocínio para qualquer ácido fraco:

$$H_nA \rightleftharpoons H^+ + H_{n-1}A^- \quad (2-15)$$

$$(H^+) = (\Sigma A \times K_1)^{1/2} \quad (2-16)$$

Portanto, para H_2S , com $K_1 = 10^{-7}$ e $K_2 = 10^{-13}$, a concentração de íons hidrogênio de uma solução 0,01M é

$$(H^+) = (0,001 \times 10^{-7})^{1/2} = 10^{-5} M$$

e o pH será 5,0

Ao utilizar-se uma fórmula aproximada como esta, deve-se estar atento às suas limitações. Quando muito, é válida somente para uma precisão de dois algarismos significativos para o pH. Quando K_1 é muito grande, digamos 10^{-1} ou 10^{-2} — em outras palavras, quando o ácido é só moderadamente fraco — (H^+) pode, sem mais, ser considerado pequeno comparado com (H_nA) ; as duas equações correspondentes às Eqs. (2-13) e (2-14) teriam, então, de ser resolvidas por substituição. Além disso, se um dos dois, K_1 ou ΣA for muito pequeno, as respostas não serão reais. Por exemplo, supondo que o cálculo prévio seja feito para $10^{-8} M H_2CO_3$ ao invés de $10^{-2} M$. A Eq. (2-16) resulta

$$(H^+) = (10^{-8} \times 10^{-6,4})^{1/2} = 10^{-7,2} M$$

Isto está claramente errado, pois a ionização própria da água já fornece um valor maior, $10^{-7,0} M$. O pH teórico de tal solução deveria ser avaliado incluindo as Eqs. (2-12) e (2-5) no cálculo, mas isto raramente seria compensador. Qualquer solução geologicamente importante deveria conter suficiente material dissolvido adicional, de modo que seu pH pudesse ser determinado por outras reações e não pela quantidade diminuta de excesso de H_2CO_3 .

Quão pequeno pode tornar-se ΣA antes que a resposta aproximada deixe de ser utilizável? Um bom modo de formar opinião sobre este limite é calcular o pH da água em equilíbrio com o CO_2 do ar atmosférico. O total de CO_2 dissolvido, como calculado no capítulo anterior (Sec. 1-4), é cerca de $10^{-5} M$. O problema é pois idêntico com o acima, exceto que ΣCO_3 é agora $10^{-5} M$ ao invés de $10^{-2} M$. Da Eq. (2-16),

$$(H^+) = (10^{-5} \times 10^{-6,4})^{1/2} = 10^{-5,7} M$$

Efetuada uma verificação sobre as aproximações, para constatar se este número é razoável, notamos que (CO_3^{2-}) e (OH^-) são ainda suficientemente pequenos para serem desprezados com segurança, mas a terceira hipótese assumida, de que (H^+) é pequeno comparado com (H_2CO_3) , não é mais tão óbvia. Se a (H^+) for $10^{-5,7} M$, então mais H_2CO_3 deverá ter ionizado, e a concentração remanescente de H_2CO_3 não-ionizado será $10^{-5} - 10^{-5,7}$, ou seja $10^{-5,1} M$, ao invés de $10^{-5,0} M$. Então, a Eq. (2-9) seria

$$\frac{10^{-5,7} \times 10^{-5,7}}{10^{-5,1}} = 10^{-6,4}$$

o que não é verdade. Se a terceira hipótese for ignorada, e se a Eq. (2-9) for resolvida como uma equação do 2.º grau,

$$\frac{(H)^2}{10^{-5} - (H^+)} = 10^{-6,4}$$

obter-se-á para (H^+) um valor mais preciso, $10^{-5,74} M$. Matematicamente este valor é melhor, mas a aparente precisão é suspeita, pois os expoentes dos valores de K_1 e

ΣCO_3 são dados apenas para dois algarismos significativos. De qualquer modo, o valor do pH aproximado difere de 1% do valor do pH mais exato; mesmo que as concentrações sejam expressas com expoentes inteiros,

Aproximado: $2,0 \times 10^{-6} M$

Preciso: $1,8 \times 10^{-6} M$

a discrepância é apenas cerca de 10% do valor. Para a maioria dos objetivos geológicos, isto está bem de acordo com os limites de tolerância. Nós concluímos, portanto, que o cálculo aproximado utilizando a Eq. (2-16), no caso de ácido carbônico, é razoável para concentrações à cerca de $10^{-5} M$.

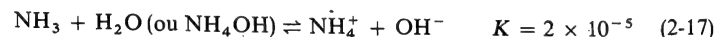
Em complementação a esta conclusão matemática, um resultado importante do cálculo é a demonstração de que água exposta ao CO_2 atmosférico a 25°C tem um pH de 5,7. Isto pressupõe, naturalmente, que a água não está em contato com outro material solúvel, o qual daria um pH diferente. Merece ser dada ênfase ao fato de que, embora a água pura tenha teoricamente um pH neutro igual a 7,0, este valor do pH nunca é encontrado na superfície da Terra exceto quando a água contém material dissolvido que neutraliza o CO_2 dissolvido. Toda a água normalmente considerada "pura", seja na natureza ou no laboratório, adquire um pH próximo de 5,7 se permanecer por um pequeno intervalo de tempo exposta ao ar.

2-5. CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS

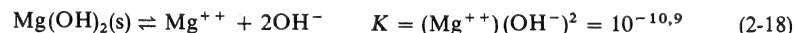
Analogamente aos ácidos, bases fortes e fracas podem ser distinguidas com base no seu grau de ionização. Uma base forte, como KOH, ioniza completamente:



No caso de concentrações de cátions costumeiramente encontradas em geologia, os hidróxidos de Li, Na, Rb, Cs, Sr e Ba podem também ser considerados bases solúveis fortes. Um exemplo de uma base solúvel fraca é a amônia:



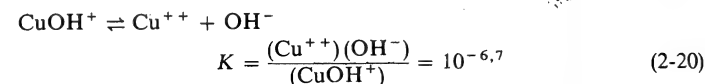
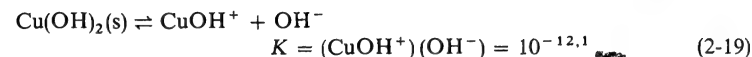
A analogia com ácidos não pode ser, contudo, feita em toda sua extensão porque todos os outros hidróxidos de interesse geológico são apenas ligeiramente solúveis. Com uma boa aproximação, em muitos casos, a ionização de um hidróxido insolúvel pode ser considerada completa à medida em que o composto se dissolve:



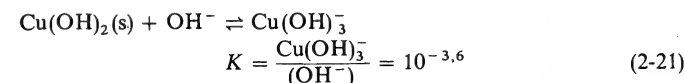
[O símbolo (s) adiante de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ significa "sólido"; a equação mostra o equilíbrio entre os íons na solução e o composto sólido.] Hidróxido de magnésio forma apenas uma solução básica fraca, mas isto se deve mais à insolubilidade do que à escassez de composto dissolvido para ionizar. Ou, em outras palavras, a constante de ionização de uma solução levemente básica é igual ao produto de solubilidade.

Na realidade, a situação não é tão simples. As bases ionizam em etapas, da mesma forma que os ácidos, e a explicação das várias reações de ionização resultam num complicado ramo da química inorgânica. Considere-se, por exemplo, o comportamento do hidróxido de cobre. Quando uma base é adicionada a uma solução de um sal cúprico,

forma-se um precipitado azul de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Estudos detalhados de concentrações de cobre para vários valores de pH mostram que este composto ioniza em etapas:



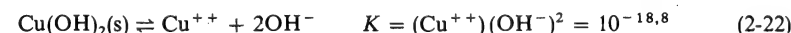
Posteriormente, o hidróxido sólido pode reagir com OH^- numa pequena proporção (i. e., é levemente anfótero):



Isto não encerra o assunto, pois o cobre pode formar íons adicionais em solução contendo mais do que um átomo de cobre por íon, por exemplo, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{++}$. E se certos ânions comuns estiverem presentes, o cobre forma também precipitados como $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ e $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, além do simples $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Como se isso já não fôsse suficiente, o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipitado não é estável em contato com a solução, mas transforma-se, num período de alguns dias, num óxido levemente menos solúvel, o CuO . As constantes de equilíbrio são conhecidas, ao menos aproximadamente, para todas as reações relativas ao processo, de modo que as concentrações dos vários compostos de cobre podem ser calculadas para um dado pH, mas o cálculo algébrico torna-se complexo e enfadonho.

Não foram estudados todos os metais com esta profundidade, de modo que as informações necessárias para efetuar cálculos detalhados não são uniformes e possuem grande variação de qualidade. Algumas das melhores estimativas corriqueiras estão enumeradas no apêndice, Tabela VII-3, mas muitos valores deverão, indubitavelmente, ser alterados com o progresso da pesquisa. Em geral, constantes "totais" de ionização [supondo ionização completa sem etapas, como na Eq. (2-18)] são conhecidas com maior precisão do que as constantes para as reações das etapas intermediárias.

Cálculos simples para as constantes de ionização totais, em situações de interesse geológico, muitas vezes dão resultados que não diferem muito dos resultados obtidos com utilização das constantes individuais. Por exemplo, suponhamos estar interessados na solubilidade do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ numa solução cujo pH seja 6,0. A constante "total" é

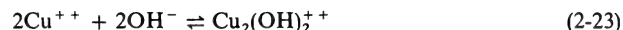


Com pH 6 a concentração de OH^- é $10^{-8} M$; conseqüentemente, a quantidade de Cu^{++} na solução seria calculada a partir desta constante como sendo $10^{-18,8}/10^{-16} = 10^{-2,8} M$. Agora, para efeito de comparação, efetuaremos o mesmo cálculo utilizando as constantes independentes para cada íon. As Eqs. (2-19) e (2-20) fornecem

$$(\text{CuOH}^+) = \frac{10^{-12,1}}{10^{-8}} = 10^{-4,1} M$$

$$\frac{(\text{Cu}^{++})}{(\text{CuOH}^+)} = \frac{10^{-6,7}}{10^{-8,0}} = 10^{1,3} = 20$$

Conseqüentemente, (CuOH^+) é muito menor que a (Cu^{++}) e não contribui apreciavelmente para a solubilidade do hidróxido. A contribuição do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ é também pequena, como evidenciado do valor de K na Eq. (2-21). Um íon como $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{++}$ não é normalmente importante quando a (OH^-) é tão baixa, pois sua concentração varia com o quadrado da (OH^-) :



Por conseguinte, neste caso, o simples cálculo baseado na constante total de ionização fornece um valor preciso para a solubilidade do $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Numa solução com pH 8, o resultado é menos satisfatório. Um cálculo aproximado da Eq. (2-22) agora fornece $(\text{Cu}^{++}) = 10^{-6,8} M$. As Eqs. (2-19) e (2-20), contudo, mostram que (CuOH^+) é $10^{-6,1} M$, e a relação $(\text{CuOH}^+)/(\text{Cu}^{++})$ é $10^{0,7}$ ou cerca de 5. O principal íon presente é, portanto, CuOH^+ , e a solubilidade total é dada pela soma

$$(\text{CuOH}^+) + (\text{Cu}^{++}) = 10^{-6,1} + 10^{-6,8} = 10^{-6,0} M$$

Este valor é maior do que a solubilidade estimada com base na constante total de ionização, por um fator de aproximadamente 6. Para alguns objetivos geológicos, uma discrepância desta ordem não é grave, mas, para valores de pH maiores do que 8, a divergência torna-se tão grande que o resultado do cálculo simplificado é inútil.

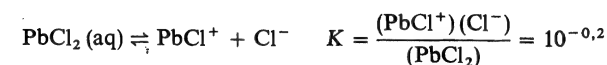
Como segundo exemplo, considere-se a seguinte questão: qual o valor do pH correspondente à precipitação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se uma base fosse lentamente adicionada a uma solução ácida de $10^{-4} M$ de Cu^{++} ? Uma simples substituição na Eq. (2-22) fornece diretamente um valor aproximado de $10^{-7,4} M$ para a concentração de OH^- na qual o produto de solubilidade seria obtido, ou um pH de 6,6. Para considerar os detalhes do processo de precipitação, devemos supor que a adição gradual de OH^- conduziria primeiramente à formação de CuOH^+ e, depois, como segunda etapa, à precipitação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$. A Eq. (2-20) mostra-nos que os dois íons Cu^{++} e CuOH^+ terão concentrações iguais quando a (OH^-) atingir o valor $10^{-6,7} M$ (pH = 7,3). Evidentemente, a precipitação tem início antes que isto suceda, ou antes que muito CuOH^+ se tenha formado, o que significa que um exame detalhado de cada etapa não irá alterar significativamente o resultado final. Neste caso, o cálculo simplificado a partir da Eq. (2-22) é, novamente, suficiente.

Para outros hidróxidos metálicos, não existe, infelizmente, um critério que nos permita prever, a partir de um exame superficial das constantes, se o cálculo simplificado nos dará resultados satisfatórios do valor da constante total. De uma forma geral, o cálculo simplificado fornece valores mais aceitáveis no caso de hidróxidos de metais bivalentes do que no de trivalentes, e melhores quando o pH é baixo do que no caso de pH alto. A melhor regra a ser seguida é usar as constantes para as reações em etapas, quando estas são dadas, como no caso dos ácidos, e usar as constantes gerais para cálculos de ordem de grandeza, quando as constantes separadas são incertas ou desconhecidas.

2-6. CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DOS SAIS

A maioria dos sais são completamente ionizados quando se dissolvem. As soluções de sais solúveis são tratadas nos cálculos como se elas consistissem inteiramente de íons independentes; as constantes de ionização de sais pouco solúveis são idênticas aos produtos de solubilidade. Alguns sais fazem exceção à esta regra geral, pois ionizam

parcialmente quando dissolvidos. Um bom exemplo é o cloreto de chumbo, para o qual as constantes de ionização mais importantes são



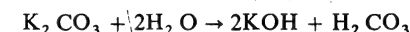
A não ser que a concentração do íon cloreto seja excepcionalmente alta (maior do que 0,01 M aproximadamente), estas constantes indicam que o Pb^{++} é, de longe, o tipo de chumbo mais abundante na solução, de maneira que esta dificuldade pode ser freqüentemente ignorada. Mas, em soluções de sais concentradas, como a água do mar ou águas responsáveis pela maioria dos depósitos de minérios, os complexos do tipo PbCl^+ e $\text{PbCl}_2(\text{aq})$ podem ter um papel muito importante. As constantes de equilíbrio para a ionização parcial de alguns sais são dadas no apêndice, Tabela VII-4.

2-7. HIDRÓLISE

Definição

Alguns sais dissolvem na água formando soluções neutras, como, p.ex., NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Todos têm a propriedade comum de consistirem em um cátion de uma base forte e um ânion de ácido forte. Outros sais fornecem soluções preponderantemente ácidas ou básicas, ácidas se o cátion forma uma base fraca [p.ex., NH_4Cl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] e básicas se o ânion forma um ácido fraco [p.ex., K_2CO_3 , Na_2S]. A reação produzindo um excesso de H^+ ou OH^- nestas soluções é chamada *hidrólise*. Podemos formular as reações de hidrólise e prever até onde elas se darão por uma outra aplicação do raciocínio sobre equilíbrios.

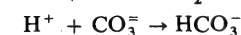
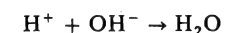
Hidrólise é uma palavra antiga, significando literalmente "quebra por meio da água". É uma herança de um período anterior da química, quando se acreditava que a água podia dividir um sal num ácido e numa base:



Hoje em dia, descreveríamos a reação de outra forma, primeiramente separando os sais em íons, considerando depois que K^+ é insensível à água ou a outros elementos contidos na solução, concentrando nossa atenção no CO_3^{--} :

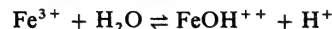


Esta é a reação essencial na hidrólise de carbonatos. Não consideramos mais a água como a substância que dissolve o sal, mas como a substância que se liga a um dos íons do sal. A reação não se completa mas se estabelece rapidamente o equilíbrio; a posição do equilíbrio é determinada pelo grau de ionização das duas substâncias H_2O e HCO_3^- . Na realidade, há uma competição pelo H^+ entre o CO_3^{--} e o OH^- :



Nesta competição, o OH^- leva uma grande vantagem, uma vez que o K para a primeira reação é 10^{14} e para a segunda apenas $10^{10,3}$ [os inversos dos K' nas Eqs. (2-5) (2-10)]. No entanto o CO_3^{2-} recebe uma quantidade suficiente de H^+ do OH^- para tornar a solução francamente básica.

A hidrólise de um sal como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ pode ser escrita



O SO_4^{2-} pode ser desprezado, pois é anion de um ácido forte. Podemos visualizar a reação como sendo uma repartição de OH^- entre Fe^{3+} e H^+ , levando o H^+ considerável vantagem, mas sendo o Fe^{3+} capaz de atrair suficiente quantidade de OH^- para tornar a solução francamente ácida. Portanto, em linguagem moderna, *hidrólise é a reação entre água e o íon de um ácido fraco ou de uma base fraca*. Quando somente um íon de um par hidroliza-se, como nos exemplos acima, a solução torna-se básica ou ácida; quando ambos os íons hidrolizam-se, seus efeitos podem anular-se mutuamente, de modo parcial ou total, e tornar a solução praticamente neutra.

Hidrólise de Na_2CO_3

O manuseio quantitativo da hidrólise é uma simples extensão do nosso trabalho com constantes de ionização. Admitamos, por exemplo, que precisamos saber o pH aproximado de uma solução 0,01M de Na_2CO_3 . Estabelecemos a constante de equilíbrio para a equação (2-24)

$$K = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{OH}^-)}{(\text{CO}_3^{2-})} \quad (2-25)$$

Para calcular esta constante, lançamos mão de um artifício. Se o numerador e o denominador forem ambos multiplicados por (H^+) , obtém-se

$$K = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{OH}^-)(\text{H}^+)}{(\text{CO}_3^{2-})(\text{H}^+)} = \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_3^{2-})(\text{H}^+)} (\text{OH}^-)(\text{H}^+)$$

Isto é o produto de duas constantes por nós já conhecidas; a primeira é o inverso da constante da Eq. (2-10) e a segunda é a constante da Eq. (2-5). Então,

$$K_{\text{hidrólise}} = \frac{K_{\text{água}}}{K_{\text{ionização}}} = \frac{10^{-14}}{5,0 \times 10^{-11}} = 2,0 \times 10^{-4}$$

Então, se a solução não contiver outro carbonato além do Na_2CO_3 , bem como nenhum outro HCO_3^- exceto o produzido pela hidrólise, poderemos estabelecer que (OH^-) é igual a (HCO_3^-) e que (CO_3^{2-}) é igual a $0,01 - (\text{HCO}_3^-)$, ou $0,01 - (\text{OH}^-)$. Em consequência,

$$K_{\text{hidrólise}} = \frac{(\text{OH}^-)^2}{0,01 - (\text{OH}^-)} = 2,0 \times 10^{-4}$$

$$(\text{OH}^-)^2 + 2,0 \times 10^{-4} (\text{OH}^-) - 2,0 \times 10^{-6} = 0$$

Esta equação do segundo grau pode ser resolvida em termos de (OH^-) , e daí o pH é imediatamente obtido.

Para resolver a equação, vamos, primeiro, como fazemos usualmente, procurar uma simplificação. Transpomos o terceiro termo para o lado direito da equação e tentamos eliminar o segundo termo e depois o primeiro, sucessivamente

$$(\text{OH}^-)^2 = 2,0 \times 10^{-6} \text{ da qual } (\text{OH}^-) = 1,4 \times 10^{-3} M$$

$$2,0 \times 10^{-4} (\text{OH}^-) = 2,0 \times 10^{-6} \text{ da qual } (\text{OH}^-) = 10^{-2} M$$

A segunda resposta é muito pouco provável, pois significaria que a hidrólise está por se completar. Para provar que está errada, podemos substituir

$$(10^{-2})^2 + 2,0 \times 10^{-4} \times 10^{-2} - 2,0 \times 10^{-6} = 10^{-4} \neq 0$$

a qual é claramente não verdadeira. Testamos, então, a primeira resposta:

$$(1,4 \times 10^{-3})^2 + 2,0 \times 10^{-4} \times 1,4 \times 10^{-3} - 2,0 \times 10^{-6} = 0$$

ou

$$2,0 \times 10^{-6} + 2,8 \times 10^{-7} - 2,0 \times 10^{-6} = 0$$

Esta é melhor, mas ainda não completamente verdadeira. Uma inspeção indica que (OH^-) deveria ser tomado um pouco menor que $1,4 \times 10^{-3} M$, de modo que os dois primeiros termos somassem mais que $2,0 \times 10^{-6}$. O método de tentativas indica que $1,3 \times 10^{-3} M$ é satisfatório. Neste caso a simplificação não poupou muito tempo; a mesma solução poderia ser obtida praticamente no mesmo tempo utilizando a fórmula familiar para a equação do segundo grau.

Note que, na resolução deste problema, utilizamos um método aproximado diferente daquele utilizado no cálculo do pH das soluções de H_2CO_3 (Sec. 2-3). Poderíamos ter usado o método anterior supondo, para iniciar, que o grau de hidrólise fôsse razoavelmente pequeno (já que $K_{\text{hidrólise}}$ é pequeno), de modo que (OH^-) seria pequeno em comparação com o CO_3^{2-} não-hidrolizado. Então, na Eq. (2-25), (CO_3^{2-}) seria considerado aproximadamente igual ao total de carbonato, ou 0,01M, e a equação seria

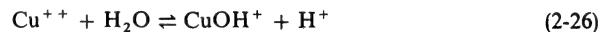
$$\frac{(\text{OH}^-)^2}{0,01} = 2,0 \times 10^{-4}$$

Esta fornece a mesma resposta aproximada obtida anteriormente, e a mesma correção por tentativas seria necessária. Não faz diferença, naturalmente, qual método de aproximação é utilizado; como regra geral, na resolução de problemas de constantes de equilíbrio, há muitas maneiras de fazer aproximações que conduzam ao mesmo resultado.

Voltando ao problema iniciado, o valor $1,3 \times 10^{-3} M$ para (OH^-) significa que o íon carbonato numa concentração de 0,01M está cerca de 13% hidrolizado. Desde que $1,3 \times 10^{-3} = 10^{-2,9}$, o pH da solução é $14 - 2,9$ ou 11,1. Portanto uma solução diluída de um carbonato solúvel é fortemente alcalina.

Hidrólise de CuSO₄

Como exemplo de hidrólise de um cátion, consideremos uma solução $10^{-4}M$ de $CuSO_4$. A reação de hidrólise é



para a qual uma constante de equilíbrio pode ser estabelecida

$$K = \frac{(CuOH^+)(H^+)}{(Cu^{++})} = \frac{(CuOH^+)}{(Cu^{++})(OH^-)} (H^+)(OH^-)$$

Nesta expressão, a multiplicação do numerador e do denominador de K por (OH^-) torna possível calcular a constante como o produto do inverso da constante da Eq. (2-20) pela constante de ionização da água [Eq. (2-5)]:

$$K = \frac{1}{10^{-6,7}} 10^{-14} = 10^{-7,3}$$

Se não existir nenhuma outra fonte de Cu^{++} ou H^+ na solução, poderemos estabelecer $(CuOH^+) = (H^+)$ e $(Cu^{++}) = 10^{-4} - (H^+)$, donde

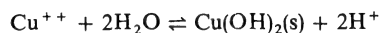
$$K = \frac{(H^+)^2}{10^{-4} - (H^+)} = 10^{-7,3}$$

e, portanto,

$$(H^+)^2 + 10^{-7,3}(H^+) - 10^{-11,3} = 0$$

Uma solução aproximada é $(H^+) = 10^{-5,7}M$; em consequência, o pH de $CuSO_4$ $10^{-4}M$ é cerca de 5,7.

Para esta espécie de problema é preferível considerar a ionização do hidróxido por etapas [Eq. (2-20) preferivelmente à Eq. (2-22)]. Se a hidrólise estabeleceu-se apresentando a formação de $Cu(OH)_2$ ao invés de $CuOH^+$,



o pH calculado seria 6,6. A discrepância entre este valor e o mais preciso, 5,7, é incômodamente grande, e é, obviamente, mais real apresentar a hidrólise caminhando só no sentido da formação de $CuOH^+$, já que não aparece $Cu(OH)_2$ sólido em soluções de sulfato de cobre.

Equação Geral para Hidrólise

Destes exemplos surge a generalização de que qualquer constante de hidrólise pode ser obtida através da divisão da constante de ionização da água (que é dominante se o coeficiente de H^+ ou OH^- for maior que 1) pela constante de ionização do ácido fraco ou da base fraca que é formada na reação de hidrólise:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{ou} \quad K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad (2-27)$$

Pode-se generalizar também que soluções simples de qualquer sulfeto solúvel ou carbonato solúvel serão necessariamente alcalinas, e que soluções simples de sais dos metais pesados comuns [por exemplo, $FeCl_3$, $Pb(NO_3)_2$, $NiSO_4$] serão necessariamente ácidas, em virtude da analogia das reações de hidrólise das Eqs. (2-24) e (2-26). Veremos a utilidade destas generalizações na discussão de muitos processos geológicos nos quais a hidrólise tem um papel importante.

2-8. ESTIMATIVAS DE CONCENTRAÇÕES IÔNICAS

Numa solução com um dado pH, sabendo-se que existe carbonato dissolvido, éle se apresentará em maior quantidade sob a forma de H_2CO_3 , HCO_3^- , ou CO_3^{--} ? Se a solução contiver ferro férrico, estará éle principalmente sob a forma de Fe^{3+} , $FeOH^{++}$, ou $Fe(OH)_2^+$? Zinco dissolvido estaria sob a forma de íons positivos (Zn^{++} ou $ZnOH^+$) ou sob a forma de íons negativos $Zn(OH)_4^{--}$ e $Zn(OH)_3^-$? Esta é uma espécie de pergunta muitas vezes encontrada na geoquímica e facilmente respondida se as constantes de equilíbrio forem conhecidas.

A distribuição das formas de carbonato servirá como exemplo conveniente. Para começar, sabemos, de um modo qualitativo geral, que carbonato dissolvido deve existir principalmente como H_2CO_3 em soluções ácidas, como CO_3^{--} em soluções básicas, e como HCO_3^- em algumas faixas intermediárias. Para fixar os limites, escrevamos as equações para as duas constantes de ionização [Eqs. (2-9) e (2-10)] na forma

$$\frac{(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = \frac{10^{-6,4}}{(H^+)} \quad \text{e} \quad \frac{(CO_3^{--})}{(HCO_3^-)} = \frac{10^{-10,3}}{(H^+)}$$

Destas expressões, as concentrações de HCO_3^- e H_2CO_3 podem ser iguais quando (H^+) tem um valor numéricamente igual a K_1 , e as concentrações de CO_3^{--} e HCO_3^- são iguais quando $(H^+) = K_2$. Por isso podemos imediatamente afirmar que H_2CO_3 é a espécie de carbonato dominante em todas as soluções com pH menor que 6,4 ou (H^+) maior que $10^{-6,4}M$, HCO_3^- é dominante na faixa de pH de 6,4 a 10,3 e CO_3^{--} é dominante para valores do pH acima de 10,3. Estas regras persistem para qualquer solução, independentemente de serem diluídas ou concentradas, bem como de outros solutos que possam estar presentes.

Suponhamos agora que seja dada também a concentração analítica total de carbonato, por exemplo, $0,001M$. Numa solução cujo pH seja 6,4 as concentrações de H_2CO_3 e HCO_3^- deverão ser, cada uma, a metade deste valor, ou $0,0005M$, e a concentração de CO_3^{--} será muito pequena; para pH 10,3 as concentrações de CO_3^{--} e HCO_3^- serão ambas $0,0005M$ e (H_2CO_3) será muito pequena. Para valores de pH bem abaixo de 6,4 (H_2CO_3) é efetivamente $0,001M$; para valores de pH bem acima de 10,3, (CO_3^{--}) é $0,001M$; e, numa boa parte da faixa intermediária, (HCO_3^-) é $0,001M$.

Muitas vezes, é desejável conhecer as concentrações de todas as três espécies de carbonato numa dada solução, mesmo quando uma ou duas possam ser muito menores. Por exemplo, quais são as concentrações de CO_3^{--} e H_2CO_3 numa solução contendo $0,001M$ de carbonato totalmente dissolvido e tendo um pH 8,0? Esta é uma faixa intermediária, onde a maioria do carbonato dissolvido existe como HCO_3^- ,

de modo que para este íon pode ser dada uma concentração de aproximadamente 0,001 M. Então a equação para K_2 [Eq. (2-10)] resulta

$$\frac{(\text{CO}_3^{2-})}{0,001} = \frac{10^{-10,3}}{(\text{H}^+)}$$

e a equação para K_1 [Eq. (2-9)]

$$\frac{0,001}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-6,4}}{(\text{H}^+)}$$

Se (H^+) for 10^{-8} M , estas equações fornecerão $(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-5,3} \text{ M}$ e $(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-4,6} \text{ M}$.

Para generalizar estes resultados, é conveniente reescrever as duas equações na forma logarítmica:

$$\begin{aligned} \log (\text{CO}_3^{2-}) - (-3) &= -10,3 - \log (\text{H}^+) \\ (-3) - \log (\text{H}_2\text{CO}_3) &= -6,4 - \log (\text{H}^+) \end{aligned}$$

Estas podem ser simplificadas para

$$\begin{aligned} \log (\text{CO}_3^{2-}) &= -13,3 + \text{pH} \\ \log (\text{H}_2\text{CO}_3) &= 3,4 - \text{pH} \end{aligned}$$

Se construirmos agora um gráfico de $\log (\text{CO}_3^{2-})$ em função de pH, obteremos uma reta de inclinação unitária positiva, e para $\log (\text{H}_2\text{CO}_3)$ obteremos uma reta de inclinação unitária negativa. Estas relações mantêm-se em toda a faixa de pH na qual HCO_3^- tem concentração aproximadamente igual a 0,001 M, em outras palavras, de 7,0 a 9,5, a grosso modo. Equações análogas podem ser estabelecidas para outras faixas de pH, fornecendo um gráfico conjugado, apresentado na Fig. 2-2. O diagrama foi feito para

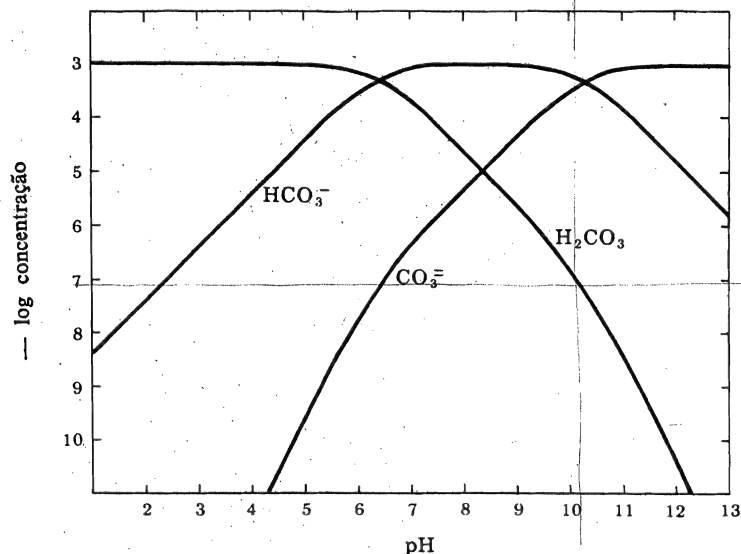


FIG. 2-2. Concentrações das espécies carbonato a 25°C, em soluções com carbonato dissolvido total = 0,001 M.

uma concentração total de carbonato de 0,001 M, mas pode ser utilizado para qualquer outra concentração desejada pelo simples deslocamento da escala vertical para cima ou para baixo. No diagrama, as concentrações de cada uma das três espécies de carbonato podem ser lidas na interseção da linha própria de cada um com a linha vertical passando pelo valor do pH. Um diagrama análogo para soluções de sulfeto é dado na Fig. 2-3.

Os dois ácidos H_2CO_3 e H_2S são os ácidos fracos mais importantes em situações geológicas, e um entendimento das relações dos dois ácidos e seus íons, como resumido nas Figs. 2-2 e 2-3, é essencial ao trabalho geoquímico com soluções naturais. Diagramas análogos podem ser construídos para outros ácidos fracos, e raciocínios análogos podem ser aplicados para outros solutos que podem existir em espécies diferentes.

2-9. EQUILÍRIOS DE CARBONATOS

Como outra ilustração do uso de raciocínio em termos de equilíbrio, consideraremos agora as relações entre ácido carbônico e minérios de carbonatos. Estas relações determinam as condições sob as quais rochas de carbonato formam-se ou dissolvem-se e também as condições de formação de ganga de minérios de carbonatos em veios. Aqui, a discussão limitar-se-á a considerações qualitativas, e a um único carbonato — o carbonato de cálcio, que é, seguramente, o carbonato mais abundante na natureza. No próximo capítulo, faremos o tratamento mais quantitativo e faremos sua extensão para outros minérios comuns de carbonatos.

Um ácido forte dissolve carbonato de cálcio segundo a corriqueira reação

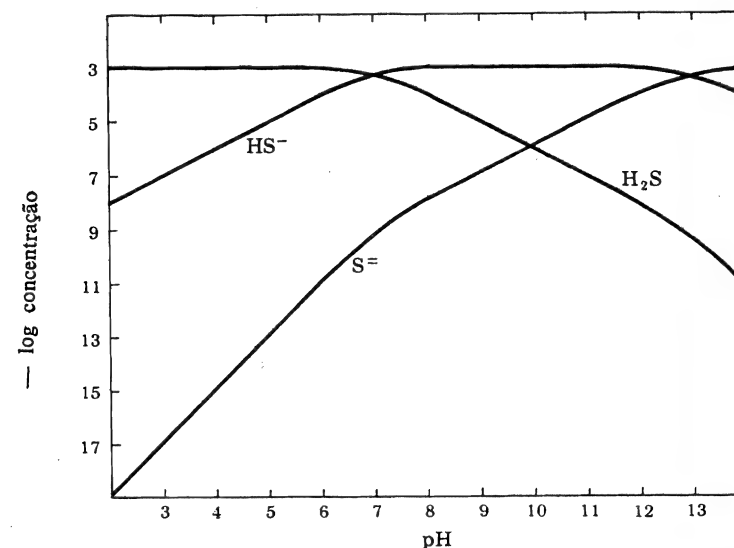
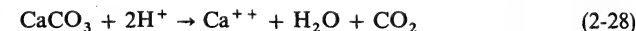


FIG. 2-3. Concentrações das espécies sulfeto a 25°C, em soluções com sulfeto dissolvido total = 0,001 M.

Se a concentração do ácido for pequena, uma equação mais precisa será

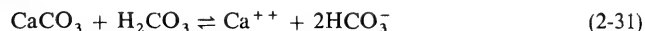


indicando que H^+ retira CO_3^{--} do Ca^{++} para formar o ácido mais fraco (pouco ionizado) HCO_3^- . Estas reações teriam lugar na natureza, por exemplo, quando soluções fortemente ácidas provenientes da erosão de pirita entram em contato com calcário. As reações podem ter seu sentido invertido por qualquer processo que utilize mais H^+ ; por exemplo, se uma base for adicionada,



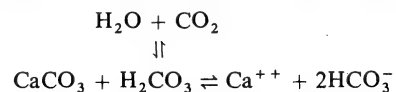
É bastante evidente que a solubilidade do CaCO_3 é em grande parte determinada pelo pH do seu meio ambiente. Através da determinação das constantes de equilíbrio para as reações acima, poderíamos expressar esta dependência quantitativamente, mas, de início, será mais útil formar uma opinião sobre as relações qualitativas.

Sob condições naturais a dissolução do carbonato de cálcio é um pouco mais complicada, pois os ácidos envolvidos são usualmente fracos ao invés de fortes. Quando o calcário se dissolve em ácido carbônico, por exemplo; o processo global pode ser sintetizado pela equação



Note que os dois íons HCO_3^- são provenientes de fontes diferentes: um é simplesmente liberado pela ionização do H_2CO_3 , e o outro é formado pela reação do H^+ do ácido com CaCO_3 , como indicado pela Eq. (2-29). A Eq. (2-31) é a reação essencial para uma compreensão do comportamento do carbonato na natureza. Reações diretas indicam o que sucede quando o calcário é exposto ao ar atmosférico, quando calcário é dissolvido formando cavernas, ou quando mármore é dissolvido por soluções que contêm minérios, nas paredes de uma fissura. O processo inverso representa a precipitação do carbonato de cálcio no mar, bem como cimentação de material em rochas sedimentárias, ou quando gotas evaporam na extremidade de uma estalactite.

O efeito do pH na solubilidade está indicado tanto pela Eq. (2-31) como pelas equações mais simples que a precedem. Para pH baixos, quando a maior parte do carbonato dissolvido está na forma de H_2CO_3 (Fig. 2-2), a reação direta é favorecida; para altos pH, a reação inversa conduzindo a uma precipitação é favorita, pois OH^- reage preferencialmente com o ácido forte, H_2CO_3 ; ao invés de reagir com o ácido fraco HCO_3^- . A equação indica também que a posição de equilíbrio (e em consequência a solubilidade) depende da pressão do CO_2 sobre a solução, já que esta pressão contribui para a determinação da concentração do H_2CO_3 dissolvido:



Qualquer processo que aumente a quantidade de CO_2 disponível para a solução faz que mais CaCO_3 seja dissolvido; qualquer processo que diminua a quantidade de CO_2 ocasiona a precipitação de CaCO_3 . Alguns dos processos naturais importantes que afetam a solubilidade do CaCO_3 através da mudança da posição de equilíbrio da Eq. (2-31) estão descritos nos parágrafos seguintes.

Mudanças de Temperatura

A solubilidade do CaCO_3 em água pura diminui um pouco com o aumento da temperatura. Isto é oposto ao comportamento da maioria dos sais; a consequência geral do aumento de temperatura é a de dar solubilidades maiores, mas certos carbonatos e sulfatos são exceções. Além deste efeito, a solubilidade do CaCO_3 em água natural diminui a temperaturas maiores, pois o CO_2 , como qualquer outro gás, é menos solúvel em água quente do que em água fria. Em geral, a solubilidade dos carbonatos é mais influenciada pela variação da solubilidade do CO_2 do que pelo coeficiente de temperatura da própria solubilidade. Como uma ilustração do efeito da temperatura, CaCO_3 dissolve-se a grandes profundidades no oceano, onde a água é continuamente fria, mas precipita próximo à superfície, especialmente nos trópicos, onde a água é morna.

Mudanças de Pressão

O efeito da pressão em si, independentemente de seu efeito sobre o CO_2 , é o de aumentar ligeiramente a solubilidade do CaCO_3 . Quando as pressões são muito grandes, o efeito da pressão pode ser substancial; em regiões profundas do oceano, por exemplo, apenas a pressão pode aumentar a solubilidade cerca de duas vezes seu valor na superfície. A maior razão para uma influência da pressão em situações próximas da superfície, entretanto, é a variação da quantidade de CO_2 dissolvido quando a pressão do gás no meio ambiente muda. Teoricamente mesmo variações barométricas cotidianas teriam um efeito sensível na solubilidade, e a produção localizada de CO_2 em quantidades anormais, digamos por um incêndio numa floresta, uma instalação industrial, ou uma erupção vulcânica, ocasionariam um acentuado aumento temporariamente. Mas a circulação do ar atmosférico é tão efetiva na manutenção da uniformidade da pressão parcial do CO_2 que este fator é, provavelmente, menos importante que os outros.

Atividades Orgânicas

Muitos organismos utilizam carbonato de cálcio na construção de seus invólucros. Exatamente como eles executam isto, não é conhecido ao certo, mas eles florescem em maior número em água próxima da saturação com CaCO_3 , onde a mínima variação do pH é suficiente para ocasionar a precipitação. Plantas verdes podem causar precipitação do CaCO_3 indiretamente, pela remoção do CO_2 da água no processo da fotossíntese. Algas verdes abundantes nas águas tépidas dos Bancos de Areia das Bahamas, por exemplo, contribuem para a precipitação do lodo calcário e da areia os quais recobrem esses bancos.

Decomposição

A decomposição de matéria orgânica na presença de ar ou de água contendo ar dissolvido fornece CO_2 em grandes quantidades e em consequência torna o CaCO_3 nas proximidades mais solúvel. Se a presença de ar for restringida ou totalmente evitada, os processos de decomposição serão mais complicados e o efeito na solubilidade do CaCO_3 não será previsível. Qualquer quantidade de CO_2 ou de H_2S produzida torna a água ácida e tende a aumentar a solubilidade; por outro lado, a amônia é um produto comum da decomposição e tem efeito contrário. Medições do pH em

águas estagnadas sugerem que decomposições anaeróbicas, na maioria das vezes, tendem a aumentar a acidez, mas o efeito pode ser diferente para diferentes temperaturas e diferentes espécies de matéria orgânica.

O ácido carbônico, como estes diversos exemplos indicam, é importante no controle da solubilidade do CaCO_3 na maioria das situações naturais, mas este composto é um pouco solúvel mesmo em água não contendo CO_2 :



Esta é uma reação de hidrólise, possivelmente porque o HCO_3^- é um ácido tão fraco (ou porque a ligação $\text{H}-\text{CO}_3$ é tão forte). Mesmo a pequena quantidade de CO_3^{--} produzido pela dissolução da CaCO_3 pode tomar um pouco do H^+ do OH^- da água. A reação, naturalmente, não pode realizar-se numa proporção tão grande no sentido direto quanto à reação correspondente para um carbonato solúvel [Eq. (2-24)], pois aqui a reação inversa é facilitada pela insolubilidade do CaCO_3 . Mas a reação realiza-se em proporção suficiente para tornar a água em contato com os carbonatos consideravelmente básica. Na natureza, a maioria das soluções aquosas estão expostas ao CO_2 atmosférico e isto torna a hidrólise complexa; experimentalmente foi descoberto que água contendo CaCO_3 em suspensão e deixada exposta ao ar adquire um pH de aproximadamente 8.

Em resumo, a solubilidade dos carbonatos na natureza é controlada por equilíbrios consideravelmente simples envolvendo H_2CO_3 , HCO_3^- e água. O equilíbrio principal [Eq. (2-31)] é muito sensível a variações da quantidade de CO_2 dissolvido, e isto depende de várias influências. Grande parte da água de superfície e da água subterrânea são próximas da saturação com CaCO_3 , e tais águas podem ambas dissolver ou precipitar o carbonato, dependendo de pequenas alterações nas condições externas. Mesmo a hidrólise de carbonatos bastante insolúveis é suficiente para tornar as soluções com eles em contato levemente básicas.

2-10. AMORTECEDORES

O pH de uma amostra de água do mar próxima da superfície está quase sempre compreendido no estreito intervalo 8,1 a 8,3. Em alguns locais e temporariamente ele pode afastar-se desta faixa, mas, em geral, o pH mantém-se surpreendentemente constante. Em laboratório, uma amostra de água do mar parece resistir à mudança do pH quando um ácido ou uma base é deliberadamente adicionada. Se, digamos, um litro de água do mar e um litro de água destilada forem colocados lado a lado e se algumas gotas de HCl forem adicionadas a cada um, a água destilada apresentará um pH 2 ou 3, enquanto que o da água do mar permanecerá próximo a 8. De onde vem esta capacidade de manter a concentração de íons hidrogênio e hidróxido praticamente constante?

Para uma resposta, observemos uma vez mais as reações de equilíbrio. Iniciaremos, contudo, com um sistema mais simples que a água do mar, uma solução contendo aproximadamente $0,01M$ H_2CO_3 e $0,01M$ $\text{NaH}-\text{CO}_3$. Esta mistura, determina-se experimentalmente, comporta-se como água do mar por apresentar pequena tendência de alterar seu pH quando algumas gotas de ácido ou base são adicionadas. Quais são as principais substâncias presentes na solução? Uma é Na^+ , mas ela não precisa ser considerada, pois não reage com os ácidos e bases comuns. As outras duas principais substâncias são HCO_3^- e o H_2CO_3 não-ionizado, ambas presentes com concentrações de cerca de $0,01M$, pois suas reações de ionização e hidrólise são por demais

insignificantes para afetar apreciavelmente suas concentrações. Da Fig. 2-2 vemos que uma solução com quantidades iguais de H_2CO_3 e HCO_3^- deveria ter um pH 6,4. Podemos obter o mesmo valor da Eq. (2-9):

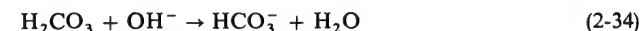
$$(\text{H}^+) = \frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{(\text{HCO}_3^-)} K_1 = \frac{0,01}{0,01} K_1 = K_1 = 10^{-6,4} M \quad (2-33)$$

Agora, quando ácido é adicionado, o H^+ reage com o HCO_3^- :



Isto, naturalmente, alterará a relação de (H_2CO_3) e (HCO_3^-) na Eq. (2-33) e, conseqüentemente, também o (H^+) ; mas, efetivamente, o pH não será muito afetado, a menos que a relação mude bastante. Admitamos, por exemplo, que suficiente quantidade de ácido é adicionada para alterar a relação de cerca de 1 para cerca de 2 (o que pode ser realizado adicionando cerca de 3 ml de HCl $1M$ para um litro de solução); isto resultaria $(\text{H}^+) = 2 \times 10^{-6,4} M$ e $\text{pH} = 6,1$ ao invés de 6,4. Para comparação, se fosse utilizada água destilada ao invés da solução $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$, a mesma quantidade de ácido resultaria num pH 2,5. O HCO_3^- , na realidade, retira uma quantidade suficiente do H^+ adicionado de modo que a quantidade de H^+ livre na solução não é muito aumentada.

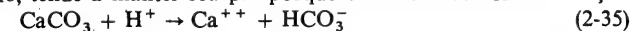
Note-se, agora, o que sucede se uma base forte for adicionada. O OH^- reage com o H_2CO_3 :



A relação $(\text{H}_2\text{CO}_3)/(\text{HCO}_3^-)$ desta vez diminui, e a (H^+) , em correspondência, diminui, mas, novamente, o efeito sobre o pH é relativamente pequeno. A adição de 3 ml de NaOH $1M$, por exemplo, torna o pH cerca de 6,7, ao invés de 6,4, enquanto que a mesma quantidade de base adicionada à água destilada daria 11,5. O H_2CO_3 utiliza a maior parte do OH^- adicionado, de modo que o número de íons livres de hidróxido na solução aumenta muito pouco.

Soluções deste tipo, capazes de absorver considerável quantidade de H^+ ou de OH^- sem apresentar muita variação no pH, são chamadas *amortecedores*. Em geral, um amortecedor consiste de quantidades aproximadamente iguais de um ácido fraco (como H_2CO_3) e de um sal do ácido (como NaHCO_3). O pH mantido por um particular amortecedor é determinado pela constante de ionização do ácido. Claro que a manutenção do pH somente é possível dentro de certos limites. Quando uma quantidade suficiente de ácido ou base fortes é adicionada a um amortecedor de modo a alterar a relação entre ácido e íon por um fator maior que 10, o amortecedor perde sua eficiência, e, a partir daí, o pH altera-se em correspondência direta com os aumentos de H^+ ou OH^- .

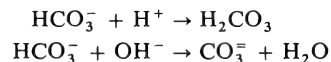
A ação de amortecimento não é limitada aos ácidos. Misturas de bases com seus correspondentes cátions (digamos NH_4OH e NH_4^+) seriam, obviamente, da mesma forma eficientes. Ou se poderia empregar um sal levemente solúvel como componente de um amortecedor. Uma solução de bicarbonato de cálcio em contato com carbonato de cálcio, por exemplo, tende a manter seu pH porque o H^+ é absorvido na reação



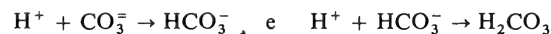
e o OH^- é absorvido na reação



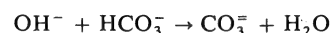
O ion intermediário de um ácido com dois átomos de hidrogênio tem alguma capacidade de controlar alterações do pH por si próprio, pois ele reage de qualquer um dos seguintes modos:



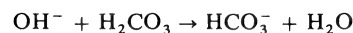
Muitas soluções naturais têm a apropriada combinação de solutos para funcionar como amortecedores eficientes. A água do mar é um excelente exemplo, mas sua ação de amortecimento é complexa. Qualquer tentativa de tornar a água do mar mais ácida é contrariada pelas reações



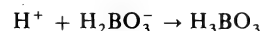
Se CaCO_3 sólido estiver presente, como sempre está em muitas partes do mar, o excesso de H^+ é também reduzido pela reação indicada na equação (2-35). A adição de OH^- conduz às reações contrárias



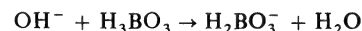
e



O H_2CO_3 para a segunda reação existe somente em mínimas quantidades, mas o CO_2 da atmosfera forma um reservatório adicional de H_2CO_3 se a quantidade de base a ser manipulada for grande. A precipitação do CaCO_3 conforme a Eq. (2-36) é outro método pelo qual a água do mar pode reduzir a concentração de OH^- . Além de todas estas reações envolvendo carbonatos e íons carbonato, a água do mar contém suficiente boro de modo que reações como



e



executam um importante papel secundário.

Estes vários processos servem para manter o pH da água do mar nas vizinhanças de 8 e provavelmente também mantiveram-no por um longo tempo no passado geológico. Os controles fundamentais, deve-se notar, são o CO_2 na atmosfera e o CaCO_3 nos sedimentos dos leitos. Qualquer adição muito prolongada de ácido, digamos como resultado de uma produção em grande escala de HCl e CO_2 por atividade vulcânica, conduziria a uma solução predominantemente de CaCO_3 ; qualquer adição muito prolongada de base traduzir-se-ia num esgotamento do CO_2 atmosférico. Como carbonato de cálcio e dióxido de carbono em abundância estão em contato com os oceanos pelo menos desde o início do paleozóico, e provavelmente também em períodos anteriores, parece pouco provável que o pH da água do mar tenha variado apreciavelmente durante a última parte do período geológico.

Embora o sistema carbonato seja portanto o provável controle imediato do pH da água do mar, uma completa explanação teria de ser muito mais profunda. Poder-se-ia perguntar, por exemplo, por que os oceanos em algumas épocas do passado adquiriram um pH favorável à precipitação do CaCO_3 . Pelo menos teoricamente a água deveria ser muito mais ácida e constantemente existir em equilíbrio com o CO_2 atmosférico. A explicação fundamental teria de reportar-se às propriedades dos minerais de silicato, cujas reações são mais lentas que as dos carbonatos, mas que, a longo prazo,

devem determinar o caráter inorgânico da água do mar. Retornaremos a esta questão num capítulo posterior.

PROBLEMAS

1. Enuncie as substâncias (íons e/ou moléculas) presentes numa solução obtida dissolvendo sulfeto de sódio (Na_2S) em água. Quais compõem em grandes concentrações e quais em concentrações muito pequenas? Como varia a concentração de cada substância ao se adicionar HCl à solução? Inicialmente a solução é alcalina? Permanece alcalina ao se adicionar o ácido?
2. Basalto de nefelina é uma rocha contendo os minerais nefelina (aproximadamente NaAlSiO_4), plagioclásio e piroxênio. De que modo esta rocha pode ser interpretada como alcalina? De que modo como básica?
3. A análise de uma amostra de água do solo apresenta 44,9 g/litro de Na^+ , 6,6 g/litro de Ca^{++} , 81,9 g/litro de Cl^- e 1,0 g/litro de SO_4^{--} . Não há outros íons presentes em quantidades apreciáveis, exceto H^+ ou OH^- . A solução é ácida ou alcalina, num sentido químico? Qual é, aproximadamente, seu pH?
4. Calcule a concentração de íons hidrogênio e o pH de uma solução de H_2CO_3 0,0001M, e calcule também que fração do H_2CO_3 está ionizado. Compare essa fração com a fração ionizada quando a concentração é 0,01M (Sec. 2-3). Que generalização você pode fazer com relação ao efeito da diluição no grau de ionização?
5. A solubilidade de sílica amorfa em água é cerca de 100 ppm de SiO_2 a 25°C. A solução contém ácido silícico, H_4SiO_4 , cuja primeira constante de ionização é $10^{-9.9}$. Qual é o pH de uma solução saturada de sílica?
6. Quais são as relações $(\text{PbCl}_2)/(\text{PbCl}^+)$, $(\text{PbCl}^+)/(\text{Pb}^{++})$ numa solução saturada de PbCl_2 (a) numa solução 1M de NaCl ? (b) numa solução 0,001M de NaCl ?
7. Determine o pH de uma solução de K_2CO_3 contendo 20 g do sal por litro.
8. Determine o pH de uma solução 0,01M de Na_2S .
9. Com os dados do apêndice, Tabela VII-3, determine as concentrações de cada um dos importantes íons de alumínio – Al^{3+} , AlOH^{++} , Al(OH)_2^+ e Al(OH)_3 – numa solução em equilíbrio com Al(OH)_3 amorfo, para valores do pH 4, 5, 6, 7, 8, e 9. Qual é a espécie dominante de alumínio para cada pH? Qual é a concentração total de alumínio na solução, para cada pH? Como seriam alterados os resultados se o sólido fosse gibbsite ao invés de Al(OH)_3 amorfo? Explique como seus valores confirmam a afirmação de que Al(OH)_3 é um hidróxido anfótero. (Conservar suas respostas a esta questão para usá-las no Probl. 7-8.)
10. Faça cálculos análogos aos do problema 9 para Fe(OH)_2 . Como os resultados confirmam a afirmação de que Fe(OH)_2 não é anfótero? Com base nessas duas séries de cálculos, que conclusões você pode deduzir sobre o caráter anfótero de outros hidróxidos da Tabela VII-3, no apêndice?
11. Novamente utilizando os dados do apêndice, Tabela VII-3, calcule o pH de uma solução 0,1M de ZnCl_2 . Se uma base for lentamente adicionada a uma solução levemente ácida de ZnCl_2 0,001M, em que valor do pH o Zn(OH)_2 começará a precipitar? Utilize os valores para Zn(OH)_2 amorfo e faça os cálculos (a) utilizando a constante total de ionização e (b) utilizando as constantes de ionização intermediárias.

12. Se uma solução contendo Al^{3+} , Cu^{++} , Fe^{++} , Fe^{3+} , Mg^{++} e Zn^{++} , com concentrações $0,001M$ cada um, for tornada gradualmente alcalina, em que ordem você prevê que os hidróxidos precipitem?
13. Se uma solução contendo Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} , Ba^{++} e Zn^{++} , cada um com concentração $0,001M$, entra em contato com uma solução contendo CO_3^{--} , em que ordem se formarão os precipitados? Responda à mesma questão para uma solução contendo SO_4^{--} .
14. Na faixa normal de pH para águas de superfície (4 a 9), qual seria a espécie dissolvida dominante contendo boro? Silício? Flúor? Selênio bivalente? Fósforo pentavalente? (Use as constantes de ionização do Apêndice VII.)
15. Em que parte da faixa de pH normal o H_2CO_3 não-ionizado seria a espécie química contendo carbono predominante? Em que parte seria o HCO_3^- ? Em que tipo de situação geológica o CO_3^{--} seria a espécie predominante?
16. Uma solução contém um total de carbonato $0,1M$ ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{--}$). Sendo o pH 6, determine a concentração de cada espécie de carbonato presente. Compare suas respostas com a Fig. 2-2. Quando a solução contém também $\text{Ca}^{++} 10^{-4}M$, ela está saturada, não-saturada, ou supersaturada com CaCO_3 ?
17. A solução do Probl. 16 é um amortecedor? Se 1 ml de $\text{HCl } 6M$ for adicionado a esta solução, qual será a principal reação que sucederá? Qual será o pH final?
18. Na Fig. 2-3, o que determina a localização do ponto onde as linhas do H_2S e do HS^- se cruzam? E a do ponto para as linhas do HS^- e S^{--} ? E para as linhas do H_2S e do S^{--} ? Pode você estruturar uma generalização para a forma de tal diagrama para qualquer ácido bihidrogenado, H_2A ? Na Fig. 2-3, leia a concentração de S^{--} (a) numa solução com $\Sigma\text{S} = 10^{-3}M$ e pH 4,5; (b) numa solução com $\Sigma\text{S} = 10^{-5}M$ e pH 7,0.
19. Suponhamos que uma solução com pH 11 permaneça em contato com o ar. Durante um período de um dia ou mais, antes que a evaporação tenha reduzido apreciavelmente seu volume, é de se esperar que seu pH permaneça constante? Responda à mesma questão para uma solução com pH 4.

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

Os livros enumerados no fim do Capítulo 1 são boas referências para detalhes posteriores, qualitativos e quantitativos, sobre conceitos modernos de ácidos e bases, hidrólise e amortecedores.

BARNES, I., "Field measurement of alkalinity and pH", U. S. Geol. Survey Water-Supply Paper 15 35-H, 1964. Uma descrição das precauções necessárias para obter medições precisas de pH e concentrações de íon carbonato.

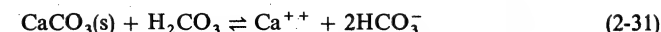
SILLÉN, L. G., "Stability constants of metal-ion complexes. Sec. I: Inorganic ligands", Chem. Soc. London Spec. Pub. 17, 1964. Uma compilação de dados da literatura sobre muitas espécies de constantes de equilíbrio. É a melhor fonte para produtos de solubilidade, constantes de ionização de ácidos e bases, e constantes de estabilidade de complexos iônicos e moleculares.

3 sedimentos carbonatados

Como um primeiro exemplo da aplicação de considerações químicas quantitativas a problemas geológicos, escolhemos o comportamento dos carbonatos em condições sedimentárias. Estes compostos têm a vantagem de as suas reações serem, na maior parte, simples, rápidas e facilmente reversíveis, de modo que os conceitos de equilíbrio químico dos dois capítulos precedentes podem ser usados diretamente. Além disso, o comportamento dos carbonatos tem sido exaustivamente estudado por químicos e geólogos, de modo que uma grande abundância de dados é disponível para o estudo. A maior parte de nossa atenção será focalizada no carbonato de cálcio, o qual é, por grande margem de diferença, o mais abundante sedimento químico.

3-1. CARBONATO DE CÁLCIO: CÁLCULOS DE SOLUBILIDADE

A deposição de carbonato de cálcio é controlada primordialmente pelo equilíbrio da reação



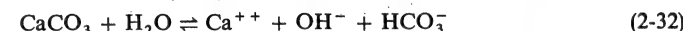
No capítulo anterior (Sec. 2-9), discutimos os efeitos qualitativos ocasionados nesse equilíbrio por mudanças de pressão, temperaturas, pH e concentração. Nosso propósito agora é ver como algumas dessas mudanças podem ser tratadas quantitativamente. Tentaremos, por exemplo, responder a questões tais como estas: quanto carbonato de cálcio pode ser dissolvido numa solução com composição e pH conhecidos? Qual é o pH no equilíbrio de água permanecendo em contato com calcário? Se uma base for lentamente adicionada a uma solução contendo íon cálcio e ácido carbônico, em que valor do pH o carbonato de cálcio começará a precipitar?

Para o produto de solubilidade da calcita, a forma mais comum de carbonato de cálcio, achamos em tabelas

$$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--}$$

$$K = (\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{--}) = 10^{-8,3} = 4,5 \times 10^{-9} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

A solubilidade em água pura, conforme os métodos do Capítulo 1, deve ser, então, a raiz quadrada deste número, ou cerca de $6,8 \times 10^{-5}M$. Recordemo-nos, entretanto, que o CO_3^{--} hidroliza na água, de modo que o processo da solução é um pouco mais complicado:



Para esta reação a constante de equilíbrio pode ser calculada por combinação de outras constantes:

$$K = (\text{Ca}^{++})(\text{OH}^-)(\text{HCO}_3^-) = (\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{--}) \times (\text{OH}^-)(\text{H}^+) \times \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{--})} =$$

$$= \frac{10^{-8,3} \times 10^{-14}}{10^{-10,3}} = 10^{-12}$$

Em água pura, conforme a Eq. (2-32), os três íons Ca^{++} , OH^- e HCO_3^- formam-se em quantidades iguais, de modo que

$$(\text{Ca}^{++}) = (\text{OH}^-) = (\text{HCO}_3^-) = \sqrt[3]{10^{-12}} = 10^{-4} \text{ mol/litro}$$

Em consequência, a calcita dissolve-se no CO_2 livre da água, numa concentração de $0,0001M$, ou cerca de $0,01$ g/litro, e a solução adquire um pH 10. Isto não é bastante para encerrar o assunto, pois, para um valor tão alto do pH, o HCO_3^- ácido é apreciavelmente dissociado. Na Fig. 2-2, de fato, podemos ler que a relação $(\text{CO}_3^{2-})/(\text{HCO}_3^-)$ deve ser cerca de 0,5. Isto significa que nossa hipótese sobre a igualdade dos três íons não é válida e que mais CaCO_3 deve dissolver para manter o produto iônico em 10^{-12} . Usando o valor aproximado 0,5 para a relação carbonato-bicarbonato, poderíamos supor que as concentrações de HCO_3^- e OH^- fossem cerca de dois terços da concentração de Ca^{++} , ao invés de iguais a ela, de modo que a última equação seria

$$\begin{aligned} (\text{Ca}^{++}) &= 3/2(\text{OH}^-) = 3/2(\text{HCO}_3^-) \\ &= \sqrt[3]{9/4 \times 10^{-12}} = 1,3 \times 10^{-4}M \end{aligned}$$

Portanto a solubilidade é aumentada para um valor cerca de duas vezes maior que o $6,8 \times 10^{-5}M$ que nós obtivemos tomando simplesmente a raiz quadrada do produto de solubilidade; ao mesmo tempo, a concentração de OH^- é levemente diminuída, de modo que o pH é aproximadamente 9,9 ao invés de 10,0. (Para um método mais sofisticado de efetuar este cálculo, veja Garrels e Christ, 1965, página 77.)

O cálculo correspondente para água contendo CO_2 deve ser baseado na Eq. (2-31), para a qual a constante de equilíbrio é

$$\begin{aligned} K &= \frac{(\text{Ca}^{++})(\text{HCO}_3^-)^2}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} \\ &= (\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{2-}) \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_3^{2-})(\text{H}^+)} \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} \\ &= \frac{10^{-8,3} \times 10^{-6,4}}{10^{-10,3}} = 10^{-4,4} \end{aligned}$$

Na reação da Eq. (2-31), 2 mol de HCO_3^- são produzidos para cada mol de Ca^{++} . Em consequência, se não houver outra fonte desses íons,

$$(\text{Ca}^{++}) = 1/2(\text{HCO}_3^-)$$

Para o equilíbrio com o CO_2 da atmosfera, a concentração do CO_2 dissolvido ou do H_2CO_3 é aproximadamente $10^{-5}M$ (Sec. 1-4). Podemos então substituir na expressão da constante de equilíbrio:

$$\frac{(\text{Ca}^{++})(\text{HCO}_3^-)^2}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1/2(\text{HCO}_3^-)^3}{10^{-5}} = 10^{-4,4}$$

donde

$$(\text{HCO}_3^-) = 10^{-3,03} = 9,3 \times 10^{-4}M$$

A concentração do Ca^{++} na solução é metade deste valor, ou $4,7 \times 10^{-4}M$, mais que três vezes a concentração em água pura. Para obter o pH da solução, substituímos

os valores de (HCO_3^-) e (H_2CO_3) na expressão da constante de ionização do ácido carbônico:

$$\frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{(\text{H}^+) \times 10^{-3,0}}{10^{-5}} = 10^{-6,4}$$

donde

$$(\text{H}^+) = 10^{-8,4}M, \text{ e } \text{pH} = 8,4.$$

Este cálculo, deve-se notar, é somente aproximado, pois (CO_3^{2-}) é admitido insignificamente pequeno. Se a concentração deste íon fosse considerável (em outras palavras, se a simples dissolução do CaCO_3 para formar Ca^{++} e CO_3^{2-} fosse significativa em comparação com a reação com H_2CO_3), então seria imediatamente verdadeiro que $(\text{Ca}^{++}) = 1/2(\text{HCO}_3^-)$, e um procedimento mais complexo seria necessário. A ordem de grandeza do (CO_3^{2-}) pode ser avaliada pela relação obtida da Eq. (2-10)

$$(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-10,3} \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}^+)} = 10^{-10,3} \frac{10^{-3,0}}{10^{-8,4}} = 10^{-4,9}M$$

Isto é somente cerca de 1/100 da concentração do HCO_3^- , de modo que para todos os objetivos comuns a hipótese está justificada.

Por isso, em água de superfície a temperaturas próximas de 25°C , a solubilidade da calcita varia entre $1,3$ a $4,7 \times 10^{-4}M$, ou de $0,01$ a $0,05$ g/litro, dependendo do grau de saturação com CO_2 . O valor mais alto pode ser excedido em água fria pois o CO_2 torna-se mais solúvel; ele será também excedido em locais onde o CO_2 é anormalmente abundante ou onde alguma outra fonte de ácido mantém o pH baixo. Em solos, por exemplo, a decomposição de matéria orgânica provoca concentrações localizadas da ordem de $0,1$ atm e, às vezes, até de 1 atm. Os pH de soluções que chegaram a um equilíbrio com calcita são da ordem de 8 a 10 — mais próximos do primeiro valor na superfície terrestre e do segundo nas camadas mais profundas, longe do contato com a atmosfera.

Esses números indicam-nos uma expressão quantitativa da solubilidade do CaCO_3 que havia sido prevista qualitativamente nas discussões do capítulo anterior. Nosso próximo passo seria, obviamente, comparar os números deduzidos teoricamente com as concentrações realmente verificadas de CaCO_3 nas soluções naturais. Esta comparação é facilmente realizada, mas seus resultados são desalentadores. As concentrações de CaCO_3 nas águas naturais são extremamente variáveis e raramente se aproximam dos valores previstos nos últimos parágrafos. Concentrações baixas podem ser explicadas como o resultado do fato de as soluções não terem atingido o equilíbrio com carbonato sólido. Porém, em muitas águas naturais, a discrepância se apresenta no sentido oposto: as concentrações são anormalmente altas, mesmo se assumirmos valores extremos de temperatura, pressão de CO_2 e acidez.

As possíveis causas destas altas concentrações serão discutidas nas próximas seis seções. Vale a pena examiná-las minuciosamente, pois elas representam uma bela ilustração das dificuldades encontradas quando se quer adaptar predições teóricas ao complexo meio natural.

3-2. CALCITA E ARAGONITA

Uma das complicações que afetam a solubilidade é o fato do CaCO_3 ser polimorfo. As duas formas cristalinas de ocorrência natural são calcita e aragonita; pelo

menos uma outra forma (vaterita) pode ser preparada artificialmente e é um mineral muito raro na natureza. As solubilidades das várias formas são diferentes, como pode ser visto pelos produtos de solubilidade da calcita e da aragonita:

$$(Ca^{++})(CO_3^{--}) = 10^{-8,35} = 4,5 \times 10^{-9} \text{ para a calcita}$$

$$(Ca^{++})(CO_3^{--}) = 10^{-8,22} = 6,0 \times 10^{-9} \text{ para a aragonita}$$

Uma diferença de solubilidade semelhante foi vista anteriormente (Sec. 1-5) para as duas formas mais comuns de sulfato de cálcio, gesso e anidrita.

A existência de duas solubilidades para o mesmo composto químico implica num problema algo estranho. Suponhamos que estabelecemos o equilíbrio entre aragonita sólida e sua solução saturada. O produto da concentração dos dois íons é maior do que o produto de equilíbrio para a calcita. Por que, então, a calcita não precipita? Teoricamente, parece que o excesso de Ca^{++} e CO_3^{--} deveriam combinar, formando calcita; nestas condições, mais aragonita deveria se dissociar para restabelecer o seu próprio equilíbrio, mais calcita deveria precipitar, e assim por diante — o resultado final seria a lenta conversão de aragonita sólida em calcita sólida.

Na prática, isto não acontece, ou, pelo menos, não acontece com suficiente rapidez para que o fenômeno possa ser observado. Uma explicação plausível é a inexistência de núcleos em torno dos quais a calcita precipitaria. A solução é supersaturada com relação à calcita e, como toda solução supersaturada, ela é essencialmente instável; mas, quando o grau de supersaturação é muito baixo, como neste caso, a cristalização é extremamente lenta, a não ser que sementes cristalinas se achem presentes. Se adicionarmos à solução de equilíbrio calcita finamente pulverizada e se a mistura for aquecida para apressar as reações, a modificação será notável.

A aragonita é, conseqüentemente, instável com relação à calcita em condições normais. Ela se torna a forma estável de carbonato de cálcio a altas pressões, o que poderia ser previsto pela sua maior densidade ($2,9 \text{ g/cm}^3$, em comparação com $2,7$ para a calcita). No entanto a pressão necessária é tão alta que não poderia ser considerada como um fator de sedimentação do meio próximo à superfície terrestre. Isto conduz a uma outra pergunta: por que a aragonita aparece em rochas sedimentárias? Quando existem condições apropriadas para a precipitação de carbonato de cálcio, não deveria se formar sempre calcita, que é mais estável?

Não existem respostas completamente satisfatórias para estas perguntas. É um fato empírico o de muitas substâncias polimórficas apresentarem a mesma tendência de precipitar primeiramente nas formas metastáveis que gradativamente se modificam nas formas mais estáveis. Podemos supor que a forma de cristalização depende, pelo menos em parte, das velocidades de reação e as formas metastáveis cristalizam mais rapidamente. No caso do carbonato de cálcio, as experiências demonstram que a calcita e a aragonita precipitam freqüentemente juntas e a proporção de aragonita é tanto maior quanto mais alta a temperatura de reação. A presença de certos outros íons na solução, em particular Mg^{++} e Sr^{++} , favorece a formação de aragonita. Organismos vivos que usam carbonato de cálcio em suas conchas podem precipitar qualquer um dos polimorfos, variando a preferência de espécie para espécie; muitos pelecípodes precipitam ambas as formas em camadas alternadas. Seja qual for a maneira de formação da aragonita, no decorrer dos tempos geológicos ela se modifica para calcita, de maneira que sua presença em rochas e conchas antigas é muito rara.

3-3. SUPERSATURAÇÃO

O fato de a calcita não precipitar imediatamente em soluções em equilíbrio com a aragonita prova que o carbonato de cálcio pode permanecer por longos períodos em forma de solução supersaturada. Por que não utilizamos este simples fato para explicar as concentrações anormalmente elevadas de carbonato de cálcio em soluções naturais?

A questão é delicada, pois o fenômeno da supersaturação não é perfeitamente compreendido. É sabido que alguns compostos podem permanecer em solução quase que indefinidamente a concentrações muito superiores ao equilíbrio da saturação; outros precipitam tão logo o ponto de saturação é ultrapassado; existe muito pouco fundamento teórico para prever de que maneira um determinado composto se comportará sob este aspecto. Além do mais, o início da precipitação é influenciado por uma série de fatores de difícil controle ou predição: perturbações mecânicas, partículas de pó na solução, material do recipiente, irregularidades na superfície em contato com a solução, e outros. Provavelmente, em todos os processos de precipitação, existe um estado de supersaturação momentânea antes que se inicie a precipitação, mas a persistência da supersaturação depende, de forma imprevisível, dos fatores acima mencionados, bem como da natureza do soluto e de sua concentração. Em cada caso, as previsões somente são possíveis em base de experiências empíricas.

Para o $CaCO_3$, as experiências de laboratório indicam que este composto normalmente precipita rapidamente, sem nenhum intervalo, devido à supersaturação. Quando a experiência é executada com cuidado, de forma a minimizar perturbações externas, e as concentrações de Ca^{++} e CO_3^{--} aumentam gradativamente, pode-se constatar supersaturação de até o dobro da solubilidade normal e esta supersaturação pode ser mantida por períodos relativamente longos. Em águas naturais, especialmente onde o limite de solubilidade teórica é gradualmente ultrapassado pela remoção do CO_2 por plantas aquáticas, notou-se supersaturação temporária aparente de até cinco vezes a solubilidade normal. Mas estes casos são raros e, em geral, as altas concentrações de $CaCO_3$ encontradas às vezes na natureza podem ser explicadas de forma mais plausível por outros meios.

A sugestão de que a supersaturação possa ser responsável por concentrações anormalmente elevadas de carbonato na natureza é um exemplo do tipo de explicação que parece com freqüência, porém superficialmente, tentadora. Ela depende de um fenômeno de não-equilíbrio — na hipótese das solubilidades do carbonato, em meios naturais, serem determinadas por processos para os quais as leis do equilíbrio químico determinadas em laboratório não se aplicam. Com efeito, isto pressupõe uma baixa velocidade de modificação de uma mistura metastável para uma mistura estável. Não há nada de fundamentalmente errado com este tipo de pressuposição; certamente baixas velocidades e misturas de não-equilíbrio são comuns em laboratórios, bem como na natureza. Neste caso, porém, a hipótese de desvios significativos e generalizados do equilíbrio em soluções de carbonato não é confirmada por dados empíricos, o que a torna uma mera suposição. Esta suposição não pode ser provada como errada, uma vez que a quantidade de informações quantitativas sobre velocidades de reação é ainda muito restrita, mas, por outro lado, ela não lança nenhuma luz sobre a geoquímica dos carbonatos, pois não permite fazer previsões específicas. Este é o tipo de hipótese que, à primeira vista, parece satisfatória, mas, após um escrutínio mais cuidadoso, demonstra ser tão vaga e generalizada que nada explica. Se o equilíbrio não existir ou quase não tiver sido atingido, pode-se fazer qualquer tipo de

especulação. Em alguns casos, esta suposição é necessária, mas, normalmente, é aconselhável utilizar hipóteses de não-equilíbrio somente como último recurso, após haver experimentado sem sucesso explicações baseadas nas hipóteses de equilíbrio.

3-4. EFEITOS DA GRANULOMETRIA NA SOLUBILIDADE

Um outro fator que modifica as relações de solubilidade do CaCO_3 é o tamanho dos cristais expostos a uma solução saturada. Experimentalmente, cristais muito pequenos apresentam uma solubilidade maior (e, naturalmente, maior produto de solubilidade) do que cristais maiores. O mecanismo da dissolução fornece uma explicação imediata: os íons escapam de um cristal mais facilmente pelos cantos e arestas expostos, que são mais numerosos nas partículas pequenas do que nas maiores. O efeito pode ser notado somente quando as dimensões das partículas são muito pequenas, digamos da ordem de alguns milímetros. Por causa da maior solubilidade das partículas pequenas, os íons em equilíbrio com as mesmas constituem uma solução supersaturada em relação a partículas maiores. Isto significa que as partículas menores eventualmente dissolverão e as maiores crescerão à custa das primeiras. Um precipitado, ao se formar inicialmente, consiste necessariamente de grãos muito pequenos; depois, os grãos crescem, primeiro rapidamente, e depois mais vagarosamente, de maneira que, com a maioria das substâncias, os cristais terão atingido dimensões estáveis dentro de alguns segundos ou minutos. Assim, a solubilidade medida é a solubilidade do equilíbrio dos cristais maiores e, normalmente, a maior solubilidade das partículas menores é somente um fenômeno temporário.

O crescimento dos grãos maiores à custa dos menores em contato com uma solução saturada é um processo conhecido tanto nos ambientes geológicos como nos laboratórios químicos. O químico, face ao problema de filtrar um precipitado de grãos muito finos, como BaSO_4 ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$, freqüentemente "digere" o precipitado, aquecendo-o por alguns minutos até uma temperatura próxima da ebulição; a altas temperaturas, o crescimento das partículas é acelerado e os cristais tornam-se suficientemente grandes para serem retidos pelo papel filtro. O geólogo vê neste mesmo fenômeno uma explicação para a recristalização e aumento do tamanho dos grãos de muitas rochas que se formaram originalmente como precipitados químicos finos. Os grãos maiores de certos calcários e a formação de calcedônia ou quartzo a partir da opala são exemplos comuns deste fenômeno.

3-5. O EFEITO DE OUTROS ELETRÓLITOS: ATIVIDADE E COEFICIENTE DE ATIVIDADE

Nem a substituição de aragonita por calcita, nem a substituição de grãos menores por grãos maiores tem um efeito considerável na solubilidade do carbonato de cálcio. Porém um terceiro fator — a presença de outros íons na solução — pode modificar a solubilidade de um fator de dezenas ou centenas de vezes.

O efeito de um íon comum já foi visto anteriormente (Sec. 1-5): a adição de Ca^{++} ou CO_3^{--} a uma solução saturada de CaCO_3 diminuirá a solubilidade de um fator facilmente calculável a partir do produto de solubilidade. Eletrólitos que não fornecem um íon comum geralmente têm o efeito oposto, aumentando a solubilidade. Para explicar esta observação, consideremos alguns detalhes do processo de precipitação. Na vizinhança imediata de um íon de Ca^{++} numa solução aquosa, é de se esperar que se encontre essa partícula cercada de moléculas de água; como estas moléculas são polarizadas, com uma extremidade relativamente positiva e a outra negativa, é de se

esperar que elas estejam orientadas em torno da partícula, com as extremidades negativas próximas ao íon e as positivas afastadas do íon. Os CO_3^{--} íons estariam hidratados de forma semelhante, com as moléculas de água em sua vizinhança apresentando orientação oposta à do caso anterior. Estes conjuntos de moléculas, relativamente livres, em torno dos íons, atuam como inibidores do contato entre Ca^{++} e CO_3^{--} , o que dificultaria a formação de precipitado. Esta inibição é, evidentemente, não muito eficiente, pois a maioria dos íons precipitam a despeito de sua existência. Suponhamos agora que foi adicionado um novo eletrólito, por exemplo, NaCl . A solução conterá uma grande quantidade de íons Na^+ e Cl^- e podemos esperar que estes, bem como as moléculas de água, seriam atraídos ao Ca^{++} e CO_3^{--} . Podemos imaginar cada Ca^{++} como o centro de um aglomerado de moléculas de água e íons Cl^- , e cada CO_3^{--} como o centro de um aglomerado de moléculas de água e íons Na^+ . Os íons adicionados aumentarão o efeito inibidor da água, tornando mais difícil o encontro entre Ca^{++} e CO_3^{--} e sua precipitação. Consequentemente, a solubilidade será maior e seu aumento dependerá, dentro de certos limites, da concentração do sal adicionado.

Podemos estender um pouco mais este raciocínio qualitativo. Como o aumento de solubilidade em soluções de eletrólitos resulta da presença de blindagens protetivas de cargas opostas em torno de cada íon, poder-se-ia esperar que este efeito fosse maior em soluções contendo íons bivalentes do que em soluções contendo apenas íons monovalentes, uma vez que a atração dos íons de cargas múltiplas seria mais forte. Assim, a solubilidade do CaCO_3 deveria ser maior numa solução 0,1 M de MgSO_4 do que numa solução 0,1 M de NaCl . Pela mesma razão, o aumento de solubilidade deveria ser maior para sais compostos de íons polivalentes do que para os compostos de íons monovalentes; por exemplo, a solubilidade do CaCO_3 deveria ser aumentada em maior proporção do que a do AgCl se ambos fossem colocados numa solução de NaNO_3 . Seria também de se prever que o efeito de eletrólitos na solubilidade de solutos não-ionizados, tais como H_2CO_3 ou H_4SiO_4 , seria pequeno, uma vez que os íons teriam pouca tendência a se aglomerar em torno de moléculas não carregadas. Em geral, estas previsões são confirmadas pela experiência.

Podemos dar maior precisão a estas conclusões qualitativas se a concentração de uma solução eletrolítica é expressa sob forma de intensidade iônica e não sob forma de molaridade. A intensidade iônica de uma solução, indicada por I ou pela letra grega μ , é definida como

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (3-1)$$

onde c_i é a concentração de um íon em mol por litro, z_i é a sua carga, e a soma abrange todos os íons da solução. P. ex., uma solução contendo 0,1 M de BaCl_2 e 0,04 M de NaNO_3 , a intensidade iônica seria

$$I = \frac{1}{2}(0,1 \times 4 + 0,2 \times 1 + 0,04 \times 1 + 0,04 \times 1) = 0,34$$

A intensidade iônica difere da soma das concentrações molares numa solução complexa por dar ênfase ao efeito das maiores cargas dos íons polivalentes. Empiricamente se determinou que a intensidade iônica dá uma boa medida do efeito dos eletrólitos na solubilidade. Para sais insolúveis de um certo tipo (monomonovalentes, como AgCl ; bivalentes, como CoSO_4 ; monovalentes, como Ag_2SO_4 ; e assim por diante) o efeito na solubilidade de uma solução com determinada intensidade iônica, indepen-

dente de sua composição, é aproximadamente o mesmo. Ainda mais, dados experimentais indicam que a solubilidade de um determinado sal geralmente apresenta uma proporcionalidade à raiz quadrada da intensidade iônica, pelo menos nos casos de soluções bastante diluídas. Estas são regras bastante úteis, mas dão somente valores aproximados e apresentam muitas exceções.

A fim de fixar valores numéricos ao efeito dos eletrólitos na solubilidade, definiremos uma grandeza chamada *atividade*. Suponhamos que a solubilidade de um sal é medida em soluções de intensidades iônicas diferentes. Construindo um gráfico da solubilidade em função da intensidade iônica (ou melhor, da sua raiz quadrada), podemos extrapolá-lo até uma solubilidade hipotética correspondendo a uma intensidade iônica igual a zero (Fig. 3-1). De forma geral, esta terá um valor próximo ao da solubilidade determinada quando o sal é agitado em água pura. O valor da solubilidade neste ponto é chamado de *atividade* do sal numa solução saturada e o produto de solubilidade é chamado de *produto de atividade* ou produto das atividades de cada íon separadamente.

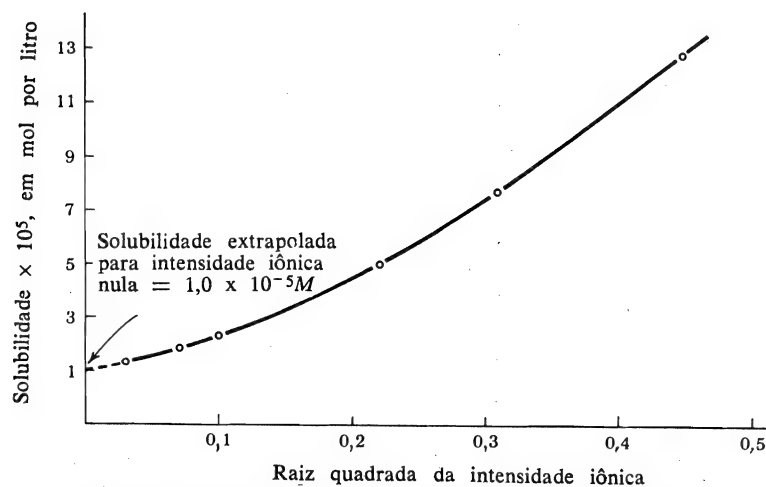


FIG. 3-1. Variação da solubilidade de $BaSO_4$ com a intensidade iônica.

Por definição, a atividade e o produto de atividade são constantes para qualquer solução saturada a uma dada temperatura. Numa solução com intensidade iônica maior do que zero, a maior solubilidade pode ser então expressa dizendo que a concentração verificada de $CaCO_3$ é maior do que sua atividade. A relação entre as duas quantidades pode ser indicada por meio de um fator chamado *coeficiente de atividade*:

$$a_{CaCO_3} = \gamma_{CaCO_3} (CaCO_3 \text{ em solução}) \quad (3-2)$$

onde a é a atividade, γ é o coeficiente de atividade e $(CaCO_3 \text{ em solução})$ indica o número de mol de $CaCO_3$ dissolvidos em um litro de solução. Expressões análogas podem ser escritas para as atividades e coeficientes de atividade dos íons separadamente:

$$a_{Ca^{++}} = \gamma_{Ca^{++}} (Ca^{++}) \quad e \quad a_{CO_3^{--}} = \gamma_{CO_3^{--}} (CO_3^{--}) \quad (3-3)$$

Em soluções muito diluídas (digamos de intensidade iônica menor do que 0,001), os coeficientes de atividade estão próximos de 1; isto significa que as atividades são praticamente iguais às concentrações e que os produtos de atividade são praticamente iguais aos produtos de solubilidade que havíamos anteriormente definido em termos de concentrações:

$$a_{Ca^{++}} a_{CO_3^{--}} = K_a \cong (Ca^{++}) (CO_3^{--}) \quad (3-4)$$

Quando a intensidade iônica da solução aumenta, o coeficiente de atividade diminui. Para quase todos os íons, o coeficiente de atividade permanece inferior a 1 para intensidades iônicas até aproximadamente 2. No entanto, alguns sais e alguns íons em soluções muito concentradas apresentam coeficientes de atividade muito maiores do que 1, o que significa que, quando a solução se torna concentrada, a solubilidade de um sal pouco solúvel pode atingir um máximo e depois cair abruptamente.

As atividades têm um significado muito mais geral do que poderia ser inferido pela definição acima. Elas não precisam ser definidas apenas para soluções saturadas, mas podem ser utilizadas para qualquer solução. A atividade de um íon é, por assim dizer, sua *concentração efetiva*, ou seja, a parte da sua concentração analítica que determina o seu comportamento em relação a outros íons com os quais poderá reagir. A uma determinada intensidade iônica, a atividade é proporcional à concentração e o coeficiente de proporcionalidade é o coeficiente de atividade. Em outras palavras, as Eqs. (3-2) e (3-3) permanecem verdadeiras quer a solução esteja saturada com $CaCO_3$, quer não.

As atividades, como as concentrações, podem ser expressas em mol por litro ou mol por quilograma (as unidades da atividade serão discutidas mais adiante, na Sec. 8-14). Nas equações, elas são habitualmente simbolizadas por colchêtes:

$$a_{Ca} = [Ca^{++}] \quad [CO_3^{--}] = \gamma_{CO_3^{--}} (CO_3^{--})$$

Daqui por diante, usaremos parênteses para indicar concentrações e colchêtes para indicar atividades.

Agora, como podemos medir atividades e coeficientes de atividade? O assunto é demasiadamente complicado para ser tratado em detalhe neste livro, mas podemos fazer algumas observações gerais. Havíamos mencionado coeficientes de atividade tanto para sais como para íons; na realidade, somente os dos sais podem ser diretamente medidos; os coeficientes para íons são deduzidos dos sais fazendo-se certas suposições aceitáveis. Um método útil para a determinação experimental das atividades foi descrito acima: medição das solubilidades de um sal em soluções de intensidades iônicas diferentes e subsequente extrapolação das solubilidades até uma diluição infinita ($I = 0$). Outros métodos experimentais incluem a medição das forças eletromotivas, pressões de vapor e da distribuição dos solutos em diferentes solventes. Essas medições são descritas minuciosamente em algumas das referências no fim deste capítulo.

Quando lidamos com soluções relativamente diluídas, onde não é necessária grande precisão, os coeficientes de atividade podem ser estimados com base no tratamento teórico formulado por Debye e Hückel. Nesta teoria, os íons são considerados como centros de carga em um meio de constante dielétrica igual ao do solvente puro. Estes seriam, obviamente, casos ideais, mas, para soluções com intensidade iônica até 0,1 aproximadamente, obtemos resultados bastante próximos aos obtidos experi-

mentalmente. A forma mais simples da teoria de Debye-Hückel fornece uma expressão para o coeficiente de atividade de um íon:

$$-\log \gamma = Az^2 I^{1/2} \quad (3-5)$$

onde z é a carga do íon, I é a intensidade iônica da solução, e A é uma constante dependendo da temperatura e da constante dielétrica do solvente, aproximadamente igual a 0,51 para a água a 25°C. A intensidade iônica, cuja importância foi empiricamente reconhecida antes que a teoria de Debye-Hückel fosse proposta, aparece na derivação teórica como um fator especial na determinação do valor de γ . Uma expressão mais satisfatória para $\log \gamma$, derivada parcialmente de uma extensão da teoria e em parte empiricamente, foi apresentada por Davies (1962):

$$-\log \gamma = Az^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,2I \right) \quad (3-6)$$

Na Tabela 3-1, encontramos valores de γ calculados a partir desta equação. Podem-se obter valores muito mais exatos usando expressões mais complicadas para certos tipos de íons, mas, para a maioria das aplicações geológicas, os valores apresentados na Tabela 3-1 são suficientemente precisos.

Algumas das hipóteses básicas da teoria de Debye-Hückel não são válidas para intensidades maiores do que 0,1, e uma extensão da equação de Davies além deste ponto é puramente empírica. Para intensidades iônicas acima de aproximadamente 0,5, a equação fornece apenas a ordem de grandeza dos valores. Tais valores podem ser úteis para raciocínios geoquímicos, mas sua possível imprecisão não deve ser esquecida.

Pode-se ver facilmente, da Tabela 3-1, o efeito quantitativo aproximado dos eletrólitos na solubilidade do CaCO_3 . Mesmo com uma intensidade iônica baixa, da ordem de 0,001 (p. ex., numa solução 0,001 M de NaCl), a atividade do Ca^{++} e do CO_3^{--} é reduzida a 87% de sua concentração. Isto significa que a solubilidade é 100/87, ou seja, 1,15 vezes maior do que o seu valor para uma diluição infinita. O produto de solubilidade, utilizando concentrações, seria maior do que o produto de atividade por um fator igual ao quadrado desse número, pois, das Eqs. (3-4) e (3-3),

$$K_c = (\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{--}) = \frac{[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}]}{\gamma_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{CO}_3^{--}}} = \frac{K_a}{0,87^2} = 1,3 K_a$$

Se a intensidade iônica da solução for 0,5, a solubilidade será aumentada para 100/23, ou seja, mais do que 4 vezes o seu valor em soluções muito diluídas, e o produto de concentração será quase vinte vezes o valor do produto de atividade. Vê-se claramente que o efeito de outros eletrólitos numa solução é uma das principais razões por que a concentração de CaCO_3 verificada em certas águas naturais pode ser muito maior do que a que poderia ser prevista pelo produto de solubilidade.

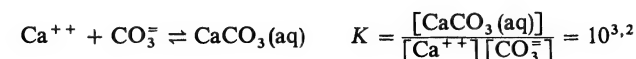
TABELA 3-1 Coeficientes de atividade calculados pela equação de Davies

Intensidade iônica	Carga iônica		
	± 1	± 2	± 3
0,001	0,97	0,87	0,73
0,005	0,93	0,74	0,51
0,01	0,90	0,66	0,40
0,05	0,82	0,45	0,16
0,1	0,78	0,36	0,10
0,2	0,73	0,28	0,06
0,5	0,69	0,23	0,04
0,7	0,69	0,23	0,04

Em geral, os números da Tabela 3-1 indicam as variações previstas nas solubilidades de quaisquer compostos levemente solúveis devido à presença de eletrólitos na solução. Os números que utilizamos até aqui para produtos de solubilidade, os números dados no Apêndice VII, são efetivamente produtos de atividade. Nós os temos considerado equivalentes a produtos de concentração, e os temos utilizado para calcular concentrações de soluções com intensidade iônica bastante alta. Este procedimento dá resultados razoavelmente precisos em soluções cuja concentração eletrolítica é menor que 0,001 M e dá ordem de grandeza precisa para concentrações acima de 0,1 M. Para objetivos geológicos esta precisão é freqüentemente suficiente, e continuaremos a assumir, em muitas discussões posteriores, que os coeficientes de atividade podem ser igualados a 1 e desprezados. Mas, para trabalhos de precisão, mesmo em soluções muito diluídas, as correções de atividade não podem ser esquecidas.

3-6. ASSOCIAÇÃO IÔNICA: FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

Um outro fator que, compreensivelmente, deve aumentar a solubilidade do CaCO_3 é a possível associação de seus íons para formar complexos ionizados ou não-ionizados. Até agora nós assumimos que Ca^{++} e CO_3^{--} não têm tendência a associar-se em solução, exceto para formar um precipitado sólido quando o produto de suas concentrações excede o produto de solubilidade. Isto está próximo da verdade, mas não completamente. Os dois íons combinam-se em grande proporção formando moléculas de CaCO_3 dissolvidas e sem carga:



Enquanto o valor da CO_3^{--} permanece menor que $10^{-3,2} M$ (0,0006 M), o valor de K nos diz que o cálcio dissolvido permanece, em maior parte, sob a forma de íon livre Ca^{++} . Soluções com CO_3^{--} maiores do que esta podem existir na natureza somente em meios altamente alcalinos, não usuais, de modo que, ordinariamente, o $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ tem uma importância mínima. Na maioria das situações de interesse geológico, a solubilidade do CaCO_3 sólido não seria aumentada em mais do que cerca de um por cento.

Complexos neutros como CaCO_3 (aq) são comuns no estudo químico de sais bivalentes. Os valores de K para as reações de associação, tanto quanto são conhecidos, estão na faixa 10^2 a 10^4 . Isto significa que os complexos são importantes somente em soluções onde a concentração de ânions é anormalmente alta, e, na maioria das situações geológicas, a possibilidade de associação pode, conseqüentemente, ser desprezada com segurança. Poucos íons bivalentes formam complexos maiores e mais estáveis, pela combinação com dois ou mais ânions; por conseguinte, os íons complexos $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ e $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ tem um papel importante no comportamento geológico do urânio.

O termo *complexo* aparecerá em muitas discussões posteriores. Sua definição mais geral é, simplesmente, uma combinação de dois ou mais átomos que podem existir em solução. Nestas condições, substâncias corriqueiras tais como OH^- , SO_4^{2-} , H_2CO_3 , seriam complexas. No uso comum, contudo, a palavra refere-se a combinações de átomos menos usuais, como CaCO_3 (aq) e $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ nos parágrafos precedentes. Particularmente importantes em discussões geológicas são cloretos complexos como PbCl^+ , PbCl_2 (aq), AuCl_4^- , e sulfetos complexos como AsS_2^- e HgS_2^{2-} . (Para constantes de ionização de alguns complexos, ver o apêndice, Tabela VII-4.)

3-7. INFLUÊNCIA DE ORGANISMOS NA SOLUBILIDADE

Atividade orgânica, como resumido na Sec. 2-9, afeta a solubilidade de vários modos. Alguns compostos inorgânicos são usados para a formação de conchas e esqueletos; o composto que agora é o centro de atenção é um excelente exemplo. Alguns organismos, principalmente todas as espécies de invertebrados, descobriram o carbonato de cálcio como um útil material estrutural, e seu uso remonta na era geológica pelo menos ao início do período cambriano. O mecanismo de sua precipitação em conchas não é conhecido, mas, aparentemente, pode formar-se somente em água saturada ou quase saturada. Pelo menos em parte, a substância precipitada na concha é recoberta com uma fina película de material orgânico que a protege da dissolução quando a água torna-se temporariamente insaturada, seja pelo resfriamento, seja pela diluição. Se o CaCO_3 pode ser precipitado por organismos numa solução não-saturada com seus íons, de modo que a sua solubilidade é diminuída até um ponto abaixo do valor de equilíbrio, é uma pergunta que permanece sem resposta. Certamente não há provas de que exista algum organismo que possa causar sua precipitação em soluções cuja concentração esteja bem abaixo da de saturação. Organismos podem impedir a supersaturação e, talvez, baixar ligeiramente a solubilidade de equilíbrio, mas suas atividades na formação de conchas não têm influência preponderante sobre a solubilidade. Seu papel principal é utilizar-se de um processo que, em sua ausência, ocorreria de forma inorgânica.

Uma outra maneira pela qual os organismos podem afetar a precipitação é utilizando a reação de precipitação para conseguir energia para seus processos vitais. Isto acontece principalmente com reações lentas e que se encontram distanciadas do ponto de equilíbrio. P. ex., compostos ferrosos em solução reagem lentamente com o oxigênio da atmosfera, precipitando óxido férrico e algumas espécies de bactérias aproveitam-se desta reação para obter energia. A solubilidade final do óxido férrico não é afetada pelas bactérias; elas simplesmente ativam uma reação que, em sua ausência, dar-se-ia mais lentamente, reação esta que libera quantidade apreciável de energia. Elas atuam, por assim dizer, como catalisadores orgânicos. A precipitação do carbono de cálcio não seria provavelmente utilizada desta forma para obter energia, uma vez

que a reação é rápida e, em soluções naturais, raramente se encontra longe do ponto de equilíbrio, o que significa que a quantidade de energia disponível é pequena.

Um terceiro tipo de influência exercida pelos organismos é causando precipitação simplesmente como um subproduto ocasional dos seus processos vitais. Plantas aquáticas, como foi visto antes, utilizam CO_2 dissolvido na fotossíntese, reduzindo assim a quantidade de H_2CO_3 na solução e causando a precipitação de CaCO_3 . A precipitação do CaCO_3 pode também ser favorecida pela decomposição de organismos, quando os produtos da decomposição são alcalinos; a precipitação é inibida no caso dos produtos serem ácidos. Infelizmente, com os dados que dispomos hoje em dia, não é possível prever num caso particular se os produtos da decomposição serão alcalinos ou ácidos.

Vemos assim que os organismos influem na formação de compostos insolúveis principalmente pelo fato de criarem condições favoráveis à sua precipitação e não por modificarem o produto de solubilidade.

3-8. PRECIPITAÇÃO DO CaCO_3 EM ÁGUA DO MAR

Resumindo esta longa discussão dos fatores que influem na solubilidade, examinemos rapidamente o comportamento do carbonato de cálcio no mar.

A água do mar é uma solução concentrada e sobremaneira complexa, contendo uma grande variedade de eletrólitos e uma abundância de material orgânico, tanto vivo quanto morto. As leis comuns das soluções diluídas não podem ser aplicadas a não ser com consideráveis modificações. A química da água do mar pode ser descrita satisfatoriamente em termos gerais, mas os pormenores do comportamento de um composto, mesmo tão simples como o CaCO_3 , permanecem obscuros.

A análise da água recolhida próxima da superfície do mar fornece um valor para a concentração do Ca^{++} de cerca de $0,01M$ e para a do CO_3^{2-} cerca de $0,002M$. O produto iônico é, portanto, 2×10^{-6} , que é, aproximadamente, 400 vezes o produto de atividade da calcita, que é $4,5 \times 10^{-9}$. Quer isto significar que a água do mar é fortemente supersaturada com CaCO_3 , ou podemos explicar esta discrepância baseando-nos em alguns dos fatores acima discutidos que influenciam a solubilidade?

Utilizando o produto de atividade da aragonita de preferência ao do da calcita ($6,0 \times 10^{-9}$ em lugar de $4,5 \times 10^{-9}$), reduziríamos a discrepância de 400 para 300, mas isto não é de grande ajuda. Não podemos sequer apelar para a maior solubilidade dos grãos muito finos, pois uma parte muito grande do oceano está em contato com calcita e aragonita já bem cristalizadas. A alta concentração de eletrólitos nos dá, porém, uma expectativa de explicação, pelo menos no que se refere à supersaturação aparente. A intensidade iônica da água do mar é, aproximadamente, 0,7 e numa solução deste tipo o coeficiente de atividade de um íon bivalente deveria ser da ordem de 0,23 (Tabela 3-1). Valores mais precisos apresentados por Garrels e Thompson (1962) são 0,28 para o Ca^{++} e 0,20 para o CO_3^{2-} . Com estes coeficientes podemos calcular o produto de atividade:

$$[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{2-}] = 0,01 \times 0,28 \times 0,0002 \times 0,20 = 1,1 \times 10^{-7}$$

Isto é ainda quase 20 vezes maior do que o produto de atividade de equilíbrio da aragonita. Garrels e Thompson demonstraram, porém, que a associação de íons diminui parcialmente a quantidade de Ca^{++} e CO_3^{2-} livres na água do mar; o primeiro combina especialmente com o ânion SO_4^{2-} e o segundo com o cátion Mg^{++} , ambos abundantes.

Reações desta espécie reduzem a concentração de Ca^{++} livre para cerca de 91 % do seu valor analítico e a de CO_3^{--} para cerca de 9 % do seu valor analítico. Isto significa que o produto de atividade deve ser modificado para

$$0,91 \times 0,09 \times 1,1 \times 10^{-7} = 9 \times 10^{-9}$$

A discrepância não desaparece completamente, mas é o mais próximo que podemos atingir ao lidar com uma solução tão complexa. É, pois, uma suposição razoável que a água do mar esteja quase saturada com CaCO_3 . Isto parece bastante razoável, pois verifica-se que o CaCO_3 passa por um processo de dissolução em algumas partes do oceano e de precipitação em outras.

As ligeiras modificações no ambiente marinho que controlam preponderantemente a precipitação e a dissolução do CaCO_3 são tão óbvias que não é necessário especificá-las. A precipitação é favorecida onde a água é quente e onde se perde CO_2 por evaporação ou fotossíntese, como, por exemplo, nos bancos de areia rasos da costa da Flórida ou das Bahamas. Água fria e abundância de CO_2 favorecem a dissolução; a carência de conchas calcárias em partes da profundidade oceânica, por exemplo, abaixo de 4.000 metros, pode ser plausivelmente explicada pela presença, nessas profundidades, de massas de água fria saturadas com CO_2 , movendo-se lentamente das regiões polares em direção ao equador. Lagunas de marés nas regiões temperadas fornecem provas da precipitação de CaCO_3 quando a água aprisionada se aquece durante o dia, e da dissolução de CaCO_3 quando a água se esfria durante a noite.

O CaCO_3 que precipita da água do mar pode ser calcita ou aragonita, não estando ainda bem definidas as circunstâncias que favorecem uma ou outra. Com o correr do tempo, seja durante ou depois da diagênese, a aragonita se transforma em calcita, esta mais estável. As precipitações podem se dar inorgânicamente ou pela ação dos organismos; os organismos podem provocar a precipitação, seja pela formação de suas conchas, seja pela remoção do CO_2 da água, ou ainda fornecendo matéria alcalina durante sua decomposição. A velha discussão sobre as quantidades relativas de calcário formadas por precipitação inorgânica, de um lado, e por processos orgânicos, do outro, nunca foi completamente resolvida, mas este fato carece de maior importância. Em marés de formação recente, os lugares onde se poderia esperar abundante precipitação inorgânica são justamente aqueles onde os organismos florescem de forma mais luxuriante. Os pesquisadores discordam entre si quanto à possibilidade de se distinguir um carbonato precipitado em grãos finos por ação indireta dos organismos de um carbonato precipitado inorgânicamente; se a diferenciação é difícil em sedimentos recentes, ela é certamente impossível em rochas mais antigas, onde recristalizações posteriores apagaram eventuais diferenças estruturais mínimas que porventura existissem originalmente.

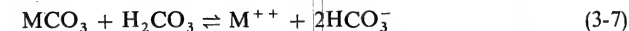
Uma vez depositado em sedimentos no leito, o CaCO_3 gradualmente se endurece, formando calcário por uma série de processos que são descritos coletivamente como *diagênese*: a formação de cristais maiores à custa de menores, transformação de aragonita em calcita, substituição de outros materiais por calcita e deposição da calcita entre os grãos pelas soluções em circulação. A facilidade com que o CaCO_3 recristaliza, mesmo a baixas temperaturas, é comprovada pelos grãos grosseiros e acavalados que são encontrados em muitos calcários antigos. Um detalhe inexplicado na geoquímica do carbonato é o fato de que alguns calcários antigos do paleozóico, permaneçam sob forma de grãos finos, em contraste flagrante com as estruturas recristalizadas que são comuns em calcários muito mais recentes.

Assim, a química do carbonato de cálcio nos processos geológicos está muito bem esclarecida. Grande parte está incorporada nos deslocamentos do equilíbrio com ácido carbônico e bicarbonato, embora outros conceitos adicionais sejam necessários para explicar as relações entre os dois polimorfos, o comportamento dos grãos finos, o efeito dos eletrólitos dissolvidos e a influência dos organismos. Um tratamento quantitativo só é possível para as soluções de água fresca, relativamente simples, mas podemos obter valores numéricos em concordância com as quantidades observadas mesmo no caso de soluções bastante concentradas, como é o caso da água do mar. Verificaremos que as regras de solubilidade deduzidas nesta seção aplicam-se igualmente a outros precipitados químicos de interesse geológico e que outros carbonatos são governados por equilíbrios semelhantes aos que utilizamos para o carbonato de cálcio.

3-9. OUTROS CARBONATOS SIMPLES

Generalidades

Todos os carbonatos que precipitam sob forma de sedimentos são, de alguma forma, solúveis no ácido carbônico e todos eles cristalizam a partir das soluções quando a concentração de ácido carbônico diminui. Isto significa que outros carbonatos entram em equilíbrios do tipo do equilíbrio do CaCO_3 [Eq. (2-16)], segundo reações que podem ser expressas:

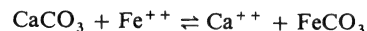


onde M^{++} representa Fe^{++} , Sr^{++} , Mn^{++} etc. Da mesma forma que o CaCO_3 , os outros carbonatos são mais solúveis quando a concentração do CO_2 dissolvido é alta, seja por causa da baixa temperatura, da alta pressão ou da decomposição de matéria orgânica; são menos solúveis quando o CO_2 é removido da solução, seja por aquecimento, por abaixamento da pressão, por adição de alcali ou pela atividade fotossintética das plantas. A química dos carbonatos é essencialmente simples e suas solubilidades podem ser correlacionadas com alguns deslocamentos de equilíbrios já bem compreendidos.

Produtos de solubilidade (atividade) dos carbonatos que se pode esperar encontrar em rochas sedimentárias encontram-se na Tabela 3-2. Esta tabela também indica as concentrações de metais medidas na água do mar, bem como as quantidades de metais que podem teoricamente existir na mesma solução em presença do CO_3^{--} da água do mar, assumindo-se que os produtos de solubilidade foram aumentados de 50 vezes. Este fator é um número puramente empírico, obtido do fato de ser necessário obter-se uma concordância entre a (Ca^{++}) em equilíbrio com os $2 \times 10^{-5} \text{M}$ de CO_3^{--} existentes na água do mar e as concentrações medidas. Este fator inclui também as várias correções mencionadas anteriormente: coeficientes de atividade, associação de íons e a não esclarecida discrepância entre os valores da solubilidade de CaCO_3 medidos e calculados. Pode-se assumir que outros carbonatos de metais bivalentes serão afetados por estes mesmos fatores de maneira semelhante aos CaCO_3 ; conseqüentemente, seus produtos de atividade devem ser multiplicados por um valor aproximadamente igual para representar o equilíbrio de solubilidade em água do mar. Os produtos de solubilidade modificados só têm sentido como ordens de grandeza, mas, mesmo com esta limitação, eles trazem à luz um fato importante: o único outro carbonato simples, além do carbonato de cálcio, que se aproxima da saturação na água do mar é o carbonato de estrôncio, SrCO_3 . A concentração de B^{++} está abaixo da de equilíbrio porque o BaSO_4 é mais insolúvel que o BaCO_3 e porque a concentração

de SO_4^{2-} na água do mar é muito maior que a do CO_3^{2-} . O teor de magnésio é mantido baixo pela lenta formação de dolomita e provavelmente pela formação de minerais argilosos. Ferro e manganês não podem atingir altas concentrações na água do mar uma vez que eles são oxidados e precipitados sob forma de óxidos de valência superior. Não é, pois, de se admirar que o único carbonato simples que forma uma grande proporção das rochas sedimentárias é o carbonato de cálcio.

Observa-se freqüentemente a substituição de um carbonato por outro, tanto em rochas sedimentárias como em veios. As condições sob as quais esta substituição pode ocorrer podem ser deduzidas dos valores indicados na Tabela 3-2. Por exemplo, a substituição de calcita por siderita dar-se-á segundo a seguinte equação:



para a qual a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{(\text{Ca}^{++})}{(\text{Fe}^{++})} = \frac{(\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{Fe}^{++})(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{4,5 \times 10^{-9}}{3,0 \times 10^{-11}} = 150$$

Isto significa que, a temperaturas ambientes, a calcita será substituída pela siderita quando a primeira estiver em contato com uma solução contendo Fe^{++} numa concentração maior do que 1/150 da de Ca^{++} , e, do mesmo modo, que a siderita será substituída pela calcita somente se a solução tiver concentração de Ca^{++} maior do que 150 vezes a do Fe^{++} .

TABELA 3-2 Produtos de solubilidade de carbonatos e concentrações de ions metálicos na água do mar a 25°C

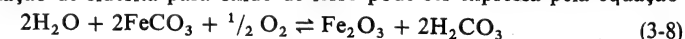
	Produto de Solubilidade do carbonato em água destilada	Produto de solubilidade $\times 50$	Concentração de ion metálico medida na água do mar mol/litro	Concentração possível de ion metálico em equilíbrio com água do mar (CO_3^{2-} livre = $2 \times 10^{-5} M$)*
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-3}$	0,054	50
CaCO_3 (calcita)	$4,5 \times 10^{-9}$	$2,2 \times 10^{-7}$	0,010	0,01
SrCO_3	$2,5 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-8}$	9×10^{-5}	6×10^{-4}
BaCO_3	$1,6 \times 10^{-9}$	$8,0 \times 10^{-8}$	5×10^{-8}	4×10^{-3}
MnCO_3	$6,0 \times 10^{-11}$	3×10^{-9}	4×10^{-8}	$1,5 \times 10^{-4}$
FeCO_3	$3,0 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-9}$	2×10^{-7}	8×10^{-5}
CoCO_3	$1,6 \times 10^{-13}$	$8,0 \times 10^{-12}$	1×10^{-8}	4×10^{-7}
NiCO_3	$1,4 \times 10^{-7}$	$7,0 \times 10^{-6}$	1×10^{-8}	0,35
CuCO_3	$2,5 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-8}$	5×10^{-8}	$6,5 \times 10^{-4}$
ZnCO_3	$1,5 \times 10^{-11}$	$7,5 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-7}$	4×10^{-5}
CdCO_3	$5,2 \times 10^{-12}$	$2,6 \times 10^{-10}$	1×10^{-9}	1×10^{-5}
PbCO_3	$8,0 \times 10^{-14}$	$4,0 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-8}$	2×10^{-7}

* O CO_3^{2-} total medido na água do mar é da ordem de 0,0002M, mas Garrels e Thompson (1962) mostraram que uma grande parte desta quantidade está associada com outros ions, especialmente Mg^{++} , de modo que a concentração do CO_3^{2-} livre é somente cerca de um décimo desse valor.

Carbonato de Ferro

Siderita precipita quando uma solução contendo Fe^{++} em abundância mistura-se com uma solução contendo HCO_3^- ou CO_3^{2-} , ou quando uma solução contendo Fe^{++} e HCO_3^- evapora ou torna-se alcalina — em outras palavras, sempre que o equilíbrio da Eq. (3-7) é deslocado para a esquerda. A siderita não é um sedimento comum, pois a maior parte do ferro liberado pela exposição à atmosfera é oxidado diretamente a óxido férrico, e a quantidade de Fe^{++} , na maioria das águas de superfície, é imperceptivelmente pequena. Sob condições anormais, seja quando o suprimento de ferro ferroso é grande, seja quando um meio redutor é mantido por matéria orgânica em abundância, a siderita pode precipitar em grandes quantidades — como aconteceu, por exemplo, durante a deposição de algumas partes da “formação ferrosa” na região do Lago Superior. Solidificações de siderita (minérios de ferro argilosos) são comuns em várias rochas sedimentárias, sendo formadas provavelmente por deposição, depois de uma consolidação pelo menos parcial da rocha, de soluções de água do solo cujo oxigênio dissolvido tenha se extinguido.

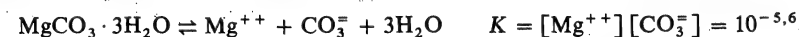
A transformação de siderita para óxido de ferro pode ser expressa pela equação



Isto pode ser encarado como um processo de equilíbrio, deslocado para a direita na presença de oxigênio livre e deslocado para a esquerda quando existe matéria orgânica para utilizar o oxigênio. A posição de equilíbrio não depende apenas do oxigênio, mas também, de um modo complicado, do pH, desde que tanto o FeCO_3 como o Fe_2O_3 reagem com o ácido em excesso. Poderíamos estudar estas complicações estabelecendo uma expressão para a constante de equilíbrio, da maneira usual; mas é melhor prolongar a discussão até outros modos de manipulação de equilíbrios, descritos em capítulos posteriores.

Carbonato de Magnésio

As relações de solubilidade do carbonato de magnésio são complicadas pela existência de hidratos estáveis. Quando CO_3^{2-} é adicionado ao Mg^{++} a temperaturas ambientes, precipita-se ou o trihidrato $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (o qual ocorre na natureza no raro mineral nesqueonita), ou o carbonato básico hidratado $\text{Mg}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (o mineral hidromagnesita), dependendo da temperatura e do pH. O carbonato normal MgCO_3 (magnesita) provavelmente se forma só a altas temperaturas, ou por lentas alterações de um dos carbonatos hidratados. Por isso, sob condições usuais, a precipitação do magnésio é controlada pelo produto de solubilidade de um hidrato:



Este produto, cerca de 500 vezes o da calcita, provavelmente nunca é excedido em água do mar normal, a despeito da alta concentração de magnésio. Raramente, em salmouras obtidas por evaporação da água do mar ou da água de lagos salgados, a relação Mg/Ca torna-se suficientemente alta para haver a precipitação primária do carbonato de magnésio. Este composto também aparece localmente como um produto da exposição à atmosfera de rochas ricas em magnésio, particularmente as rochas ultrabásicas. Presumivelmente, o primeiro material a formar-se é um carbonato hidratado, o qual pode, posteriormente, ser alterado para magnesita, mas detalhes do processo não estão esclarecidos.

Alguns organismos marinhos, ao construir suas conchas calcárias, incluem uma boa quantidade de magnésio na estrutura da concha. Este material, ao se consolidar, forma o assim chamado "calcário de alto magnésio". Como isto é realizado e por que alguns organismos têm maior preferência pelo magnésio do que outros, são perguntas que permanecem sem resposta.

Carbonatos de Mn, Sr e Ba

Dos restantes carbonatos da Tabela 3-2, o MnCO_3 (rodocrosita) é o único que se sabe, determinadamente, que ocorre como sedimento primário. O manganês, como o ferro, é prontamente oxidado quando exposto ao ar, de modo que raramente ocorre Mn^{++} em abundância em águas de superfície e, em correspondência, o carbonato é raro. A estroncianita (SrCO_3) ocorre em rochas sedimentares, mas provavelmente como um substituto ou como um produto de enriquecimento pela transformação em cinzas de outro material. O carbonato de cálcio formado no mar sempre contém um pouco de Sr, como seria de se esperar pelo fato de tanto o CaCO_3 quanto o SrCO_3 estarem próximos da saturação na água do mar, mas o SrCO_3 permanece como um constituinte mínimo do calcário, a menos que ele seja concentrado posteriormente por soluções. O sulfato de estrôncio, celestita, é mais insolúvel que o carbonato em soluções levemente ácidas, de modo que a celestita é um mineral mais comum em sedimentos do que a estroncianita, embora provavelmente ele também nunca seja um precipitado primário. A viterita (BaCO_3) é exclusivamente um mineral de veio; ela não pode ocorrer em sedimentos pois a barita, BaSO_4 , é mais insolúvel e a relação $(\text{SO}_4^{--})/(\text{CO}_3^{--})$ é suficientemente alta na maioria das águas de solo e de superfície para evitar a formação de carbonato.

3-10. O PROBLEMA DA DOLOMITA

A questão mais penosa na geoquímica dos carbonatos é a origem do carbonato duplo dolomita. O "problema da dolomita" pode ser enunciado muito simplesmente: a rocha de dolomita é um dos materiais sedimentários mais comuns, aparecendo como uma camada espessa e extensa em sedimentos de todas as idades, da era pré-cambriana à cenozóica; não há evidência geológica indicando que sua formação se deu sob condições anormais de temperatura ou pressão; contudo, tentativas para obtenção de dolomita em laboratório, sob condições simuladas de sedimentação, falharam, e não se observou formação de dolomita na natureza em situações comuns de sedimentação. É verdade que a precipitação de dolomita em laboratório, a baixas temperaturas, foi recentemente relatada a partir de soluções com pH maiores que 9,5 e contendo altas concentrações de SO_4^{--} e NO_3^- ; é verdade também que uma pequena quantidade de dolomita foi observada, provavelmente formando um precipitado primário, em depósitos atuais de termas, em sedimentos de lagos salgados e em lodos de lagoas salgadas sofrendo fortes evaporações por ação solar. Mas as condições extremas representadas tanto pelos experimentos de laboratório como pelas ocorrências de campo, comparadas com as situações usuais de sedimentação, fazem que a abundância de dolomita em registros de sedimentos pareça toda muito misteriosa. Por que seria este único sedimento químico tão notadamente anômalo?

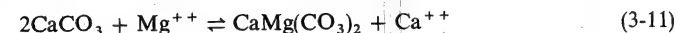
Para responder, consideraremos primeiramente a cristalografia. O mineral dolomita é um carbonato duplo de magnésio e cálcio, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, com uma estrutura que pode ser visualizada como a estrutura distorcida do NaCl (Sec. 5-1), na qual os ânions são grupos CO_3^{--} e os cátions são Ca^{++} e Mg^{++} regularmente alternados. A

alternação regular é importante. Esta é uma estrutura especial, de cristais altamente ordenados, a qual talvez leve um longo tempo para formar-se. Quando são feitas tentativas de precipitar dolomita em laboratório, o resultado usual é uma mistura de calcita e hidromagnesita, compostos simples que podem formar-se rapidamente na solução. Os carbonatos de cálcio ricos em magnésio existentes nas conchas de alguns organismos marinhos, referidos acima, não são dolomita, mas estruturas com uma distribuição não ordenada de Ca e Mg — outra vez o tipo de estrutura que se poderia esperar que se formasse bastante rapidamente. A dolomita é rapidamente obtida de modo artificial a temperaturas um pouco acima de 100°C , sendo a função da temperatura, provavelmente, a de acelerar o movimento dos íons, de modo que o Ca e o Mg possam tomar seus lugares na estrutura ordenada dentro de um tempo razoável. Tentativas de preparar o composto a temperaturas sucessivamente mais baixas dão precipitados cujos padrões de difração por raios X apresentam as linhas características da dolomita tornando-se progressivamente menos numerosas e mais desordenadas. Uma dedução razoável destes fatos é que a dolomita se forma a temperaturas ambiente, tão lentamente que não temos possibilidade de observar o processo na natureza ou de reproduzi-lo em laboratório. Esta demora de formação, devida à necessidade de atingir uma estrutura altamente ordenada, parece uma resposta convincente para pelo menos uma parte do enigma da dolomita.

Seria de se esperar obter informação sobre a origem da dolomita a partir dos dados de solubilidade, como se faz para outros carbonatos. A dificuldade está na incerteza sobre a obtenção de equilíbrio na solubilidade. A quantidade de dolomita na solução pode ser medida com suficiente rapidez, mas não podemos estar seguros de que a solução tenha atingido a saturação, porque os íons não se recombinaem para formar dolomita sólida. Um valor aproximado da solubilidade pode ser obtido dissolvendo dolomita em água e acompanhando as alterações da concentração de um de seus íons, ou do pH, até que a concentração não se altere mais; se resultados reproduzíveis puderem ser obtidos em tais experimentos, parece provável que uma condição próxima do equilíbrio foi atingida. A partir de experiências deste tipo, Garrels, Thompson e Siever (1960) concluíram que o produto de solubilidade aparente

$$K = [\text{Ca}^{++}][\text{Mg}^{++}][\text{CO}_3^{--}]^2 \quad (3-9)$$

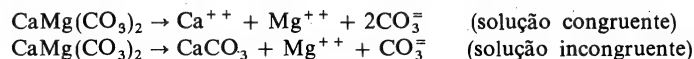
é ligeiramente menor que o mesmo produto de íons obtido de uma mistura de calcita e magnesita tratada da mesma maneira. Em outras palavras, reações como



são deslocadas na direção da dolomita, em concentrações usuais de Ca^{++} e Mg^{++} , mas a diferença das solubilidades é tão pequena que há uma pequena tendência para fazer os dois íons assumirem a estrutura ordenada da dolomita.

Com relação ao valor numérico de K na Eq. (3-9), há ainda grande discordância. Valores publicados variam de 10^{-17} a 10^{-19} ; Garrels e outros determinaram um valor próximo do número menor, mas, na maioria, as estimativas por meios indiretos são favoráveis a um número mais próximo de 10^{-17} . Algumas interessantes medidas recentes de $[\text{Ca}^{++}]$, $[\text{Mg}^{++}]$ e $[\text{CO}_3^{--}]$ em águas de grutas, feitas por Holland e outros (1964), dão um produto de atividade maior que 10^{-15} , sem nenhuma precipitação de dolomita; qualquer que seja o verdadeiro valor do produto de solubilidade, isto indica que a saturação com respeito à dolomita pode persistir por longos períodos.

Uma outra dificuldade na medição da solubilidade da dolomita, ou de algum sal duplo similar, está na questão de saber exatamente como se dá a dissolução. O sal dissolve-se como um todo (solução *congruente*), dando quantidades equimolares de Mg^{++} e Ca^{++} , ou a parte mais solúvel do sal, o $MgCO_3$, dissolve em maior quantidade (solução *incongruente*)? As duas possibilidades podem ser simbolizadas



As experiências de Garrels e outros indicam que a dolomita dissolve congruentemente a temperaturas ambiente, de modo que o uso da simples expressão da Eq. (3-9) para o produto de solubilidade está justificado. A temperaturas mais altas, contudo, trabalhos de outros indicam que a dissolução é, pelo menos em parte, incongruente.

Geologicamente não há muita evidência de que as dolomitas nas camadas mais velhas tenham se formado como precipitados primários, exceto, possivelmente, as dolomitas associadas a depósitos resultantes da evaporação da água do mar. Muitas dolomitas contêm estruturas, em particular fósseis, que, originalmente, devem ter sido carbonato de cálcio, de modo que estas dolomitas certamente foram formadas por uma reação entre Mg^{++} e um sedimento de $CaCO_3$. A deficiente preservação de fósseis característica na dolomita, a aspereza da granulação e as cavidades e espaços porosos comumente observados são todas indicações de que a dolomita forma-se por reações como as Eqs. (3-10) e (3-11). O Mg^{++} pode ser proveniente da água do mar em contato com o sedimento calcário ou enterrado com ele, de íons retirados da estrutura original de $CaCO_3$ (particularmente em conchas), ou de soluções posteriores movendo-se através dos sedimentos; a reação pode representar uma adição de novo material [Eq. (3-10)], uma reposição do Ca^{++} original [Eq. (3-11)], ou mesmo precipitação parcial de pequenas quantidades da dolomita original. Em geral, para cada dolomita particular, é impossível classificar os efeitos destas várias reações. A conversão do carbonato de cálcio para dolomita comumente se dá logo após a deposição do sedimento original (durante a diagênese), como indica a substituição de leitos inteiros pela dolomita e a falta de influência na dolomitização das estruturas impostas posteriormente à rocha. Por outro lado, dolomitização parcial de alguns calcários ao longo de redes de pequenos veios deve representar o trabalho de soluções posteriores atuando na rocha sólida.

Por conseguinte, pormenores da formação da dolomita permanecem obscuros, mas recentes estudos experimentais somados às observações geológicas forneceram consideráveis evidências comprovadoras de que a maior parte da dolomita é produto de reações lentas alterando o carbonato de cálcio originalmente depositado.

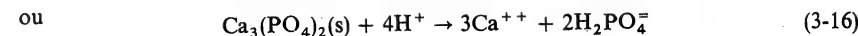
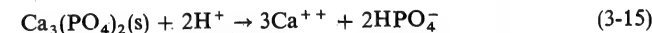
3-11. FOSFATO DE CÁLCIO

A geoquímica dos sedimentos de fosfatos de muitos modos assemelha-se à dos carbonatos. Como os carbonatos, os fosfatos, na maioria, exceto os de metais alcalinos, são insolúveis em soluções neutras e alcalinas. Em soluções ácidas, eles dissolvem, pois o ácido fosfórico, como o ácido carbônico, é um ácido bastante fraco. As reações são um pouco mais complicadas, porque o ácido fosfórico tem três hidrogênios por molécula, ao invés de dois:



Destas constantes de atividade podemos ver diretamente que o ácido em si é consideravelmente mais forte que o ácido carbônico, já que K_1 é bastante grande; vemos também que os principais íons de fosfato em situações geológicas serão o $H_2PO_4^-$, em soluções ácidas, e o HPO_4^{--} , em soluções alcalinas. O íon simples fosfato, PO_4^{3-} , torna-se predominante somente para valores de PH acima de 12,4 e, por isso, em situações geológicas é sempre mínimo; mas a quantidade exata deste íon para diferentes pH é de importância crítica na discussão de precipitação de fosfatos, pois os fosfatos sedimentários comuns formam-se por uma combinação de PO_4^{3-} com cations.

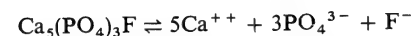
A dissolução de um fosfato simples em ácido pode ser representada por equações da forma



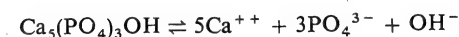
Estas equações são exatamente análogas à equações (2-29) e (2-28), respectivamente, para a ação de ácidos no carbonato de cálcio.

Quando uma solução de Ca^{++} é adicionada a uma solução de fosfato, a precipitação imediata é $Ca_3(PO_4)_2$ ou $CaHPO_4$, dependendo do pH. Estes dois compostos são conhecidos como minerais, mas são muito raros. A química do fosfato de cálcio é complicada pela capacidade desta substância de reagir com outros materiais em solução para formar um composto ainda mais insolúvel chamado apatita, que é o mais abundante dos fosfatos minerais. Propriamente falando, a apatita não é um composto ou mineral simples, mas um grupo de substâncias aproximadamente similares cujas reações não estão ainda totalmente esclarecidas. A mais familiar das apatitas é a fluorapatita, cuja fórmula pode ser escrita tanto $[Ca_3(PO_4)_2]_3CaF_2$ ou $Ca_5(PO_4)_3F$. Esta é a apatita comum de rochas ígneas e é também um importante constituinte dos sedimentos de fosfato. Outra simples apatita é a hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$; todas as gradações existem entre esta e a fluorapatita, dependendo de quantos OH substituam o F na estrutura do cristal, e variedades intermediárias são mais comuns em sedimentos do que as variedades extremas. Na estrutura da apatita, são possíveis muitas outras substituições: Cl por parte do F e do OH, CO_3 e SO_4 por PO_4 e cations como Sr, Y, Mn por Ca. Um mineral freqüente de modo particular nos fosfatos sedimentários é carbonato-apatita, com o CO_3 substituindo (provavelmente) uma certa porcentagem dos grupos PO_4 . As apatitas sedimentárias de composições diferentes são, geralmente, indistinguíveis, seja a olho nu, seja com auxílio de lentes; sua aparência é completamente amorfa e sua estrutura cristalina só pode ser observada com auxílio de raios X.

A grande insolubilidade dos compostos de estrutura apatítica é provada pelos valores dos produtos de solubilidade da fluorapatita e da hidroxiapatita:



$$K = [Ca^{++}]^5 [PO_4^{3-}]^3 [F^-] = 10^{-60.4} \quad (3-17)$$



$$K = [Ca^{++}]^5 [PO_4^{3-}]^3 [OH^-] = 10^{-57.8} \quad (3-18)$$

Como o cálcio é o único dos metais comuns no meio geológico que forma tais estruturas, o fosfato de cálcio, em suas diversas variedades, é o composto inorgânico do fósforo mais abundante. A geoquímica inorgânica do fósforo é principalmente um estudo do fosfato de cálcio, da mesma forma que a geoquímica inorgânica do carbono é principalmente um estudo do carbonato de cálcio.

Experimentalmente, a apatita foi formada de várias maneiras: por precipitação direta lenta, com controle cuidadoso do pH e das concentrações; por reação lenta de uma solução com fosfato de cálcio recém-precipitado; por substituição do carbonato de cálcio em reação com fosfato dissolvido. Mais ainda, uma determinada espécie de apatita pode ser modificada para uma outra espécie por meio de reações lentas com soluções apropriadas. Todos estes processos provavelmente aconteçam na natureza. A substituição do carbonato de cálcio é espetacularmente ilustrada por leitos de fosfato que consistem principalmente de fragmentos de conchas, onde o material calcário original das conchas foi completamente convertido em apatita. A precipitação direta é sugerida pela ocorrência de fosfato em camadas finas, uniformes e essencialmente não-fósseis, intercaladas com materiais sedimentários comuns tais como xisto e calcário xistoso; a formação Phosphoria Permiana no sul do estado de Idaho e nos estados adjacentes é um exemplo disto. A lenta conversão de hidroxiapatita em fluorapatita é exemplificada pelo teor de flúor nos ossos: material ósseo recente contém pouco flúor, mas ossos enterrados expostos à ação da água do solo apresentam teores cada vez mais altos com o decorrer do tempo; o aumento é tão regular que, em locais propícios, a análise do flúor dos ossos pode fornecer uma idéia aproximada de sua antiguidade.

A existência de leitos espessos de apatita sedimentária quase pura ("fosforita" ou "rocha de fosfato") foi por muito tempo um quebra-cabeça geológico. Tais leitos não são comuns, mas, em alguns lugares, eles são muito extensos, como por exemplo, no sudeste e no noroeste dos Estados Unidos, no norte da África, e na Rússia, a oeste dos Urais. O que é difícil compreender não é tanto o mecanismo da precipitação, mas o acúmulo de tão grandes quantidades de fósforo por longos períodos de tempo em determinadas áreas. A quantidade de fosfato dissolvido nas águas dos rios e dos oceanos é extremamente pequena. No oceano, seria de se esperar, baseando-se nas solubilidades, que o fosfato de cálcio precipitaria sob as mesmas condições gerais do carbonato de cálcio, de forma que o fosfato deveria ser um componente secundário da maioria dos calcários. Esta suposição é confirmada pela análise. Uma possível maneira de explicar os acúmulos de fosfato seria supor que os leitos calcários são extensamente dissolvidos por soluções de formação posterior e sua quantidade original de fosfato sendo concentrada sob a forma de matéria residual devido à maior insolubilidade desta. Uma explicação deste tipo é aceitável para a maioria do fosfato encontrado nos estados do sudeste dos Estados Unidos, onde evidências geológicas indicam modificações consideráveis, provavelmente através de muitos ciclos, dos sedimentos calcários contendo geralmente pouco fosfato.

Na formação Phosphoria do noroeste dos Estados Unidos, as bem conservadas estruturas sedimentárias sugerem, porém, uma precipitação direta do fosfato contido no mar Permiano, ou então uma possível conversão do sedimento calcário formado originalmente em fosfato logo após a sua deposição. De onde poderia ter vindo o fosfato para esta precipitação direta ou substituição? A única resposta possível seria atividade orgânica, pois somente nas proteínas e partes duras dos organismos o fósforo se acumula nos processos naturais. A longa discussão sobre a origem da fosforita é,

principalmente, a determinação do fato de a influência dos organismos ser direta ou indireta.

Seres vivos florescem principalmente nas primeiras dezenas de metros da superfície do mar, onde a luz solar pode penetrar. Quando organismos mortos e detritos orgânicos afundam abaixo dessa zona e se decompõem, o fósforo provindo da matéria orgânica transforma-se rapidamente em fosfato dissolvido. Isto significa que as partes do mar abaixo da zona iluminada são relativamente ricas em fosfato e sua concentração permanece relativamente constante até grandes profundidades. Consequentemente, nas áreas marinhas onde aparecem turbilhonamentos — água das profundidades subindo à superfície — a água rica em fosfato deveria causar uma abundância inusitada de atividade orgânica. Isto de fato acontece nos oceanos atuais, pois em áreas de turbilhonamento, principalmente nas costas ocidentais dos continentes nas latitudes subtropicais, nota-se pronunciada "produtividade" orgânica. Estas são também as partes do oceano onde se encontram escamas e nódulos de fosfato em sedimentos recentes da plataforma continental.

Poder-se-ia supor que o acúmulo de fosfatos na plataforma é um resultado direto da atividade orgânica; a matéria orgânica tanto dos organismos pelágicos como dos habitantes das profundezas acumula-se tão rapidamente que seu teor de fósforo é parcialmente convertido em apatita antes que ela seja completamente consumida pelos animais marinhos. Este tipo de mecanismo parece provável para as fosforitas, contendo restos orgânicos abundantes sob forma de ossos, dentes e fragmentos de conchas. É, porém, menos plausível para leitos não fósseis, embora seja possível acrescentar a hipótese de que, nesses casos, a matéria orgânica acumulou-se sob forma de material mole e de granulação fina, cuja estrutura não se preservou.

Uma outra hipótese, atualmente muito em voga, afirma que o papel desempenhado pelos organismos na acumulação de fosfatos é indireto. As condições da água em turbilhonamento dirigindo-se à plataforma continental são favoráveis não somente ao florescimento de organismos, mas também à precipitação inorgânica da apatita. A água fria movendo-se das profundezas em direção à superfície é aquecida e tende a perder dióxido de carbono, tanto pela diminuição da pressão como pela atividade fotossintética das plantas existentes nessa zona. Assim, a água normalmente rica em fósforo desloca-se para uma região de pH alto, o que favorece a formação de depósitos de fosfato de cálcio, mesmo sem a ação intermediária dos organismos. Uma objeção imediata a esta idéia é a observação de que o mesmo conjunto de condições acima postuladas — a água se tornando mais quente e mais alcalina — deveria também conduzir à formação de carbonato de cálcio, de forma que o precipitado de fosfato deveria aparecer somente como um dos componentes secundários do lodo e não como seu componente principal. A hipótese pode ser salva notando-se que, de acordo com os cálculos dos produtos de solubilidade, o fosfato pode precipitar dentro de uma gama ligeiramente menor de pH que o carbonato de cálcio; isto significa que ao aumentar gradualmente o pH da água de turbilhonamento, a apatita seria o único precipitado enquanto os limites desta gama não fossem ultrapassados.

Se a influência dos organismos na precipitação do fosfato de cálcio é principalmente direta ou indireta e se a formação de apatita é principalmente por precipitação direta ou pela substituição rápida do carbonato de cálcio ou do fosfato de cálcio, são questões ainda não decididas. Talvez, como acontece em muitas discussões geológicas, todos os processos desempenhem um papel e as circunstâncias locais determinem qual o preponderante. De qualquer forma, todas as hipóteses modernas sugerem que o local mais provável para a acumulação de fosfato seja a parte externa da plataforma

continental, onde não há abundância de material residual, em latitudes onde o turbilhonar da água traz quantidades consideráveis de fosfato das profundezas. Estas condições são suficientemente raras para explicar a limitação dos leitos espessos de fosfato a algumas áreas geográficas e algumas linhas do diagrama das formações rochosas. Recentemente, foi demonstrada por Sheldon (1964), de maneira brilhante, a eficiência destas informações gerais como meio de previsões. Ele localizou um novo depósito de rochas de fosfato no sudeste da Turquia pela observação de que esta área deveria ter com o litoral cretáceo-paleocênico reconstituído a mesma relação que os depósitos da África do Norte e os do Centro Este.

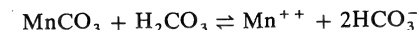
RESUMO. Os conceitos teóricos sobre equilíbrio químico que desenvolvemos nos dois primeiros capítulos deram-nos aqui uma base para compreensão da geoquímica dos carbonatos e fosfatos em condições sedimentárias. A influência de ácidos e bases, de variações da temperatura e pressão, e a de outros íons sobre a solução podem ser analisadas por simples processos de equilíbrio. Dado um depósito de carbonato de cálcio, podemos estabelecer limites nas condições geológicas sob as quais ele poderia ter depositado. Dada uma solução de composição conhecida, podemos prever as condições sob as quais o carbonato de cálcio nela contido precipitaria. Dadas informações sobre a geologia de uma área, podemos sugerir onde o carbonato de cálcio deveria estar em processo de solução e onde deveria estar em processo de precipitação e ainda qual a quantidade de cálcio contida no solo em diversos pontos. Com base nas propriedades de outros carbonatos, podemos descrever as condições sob as quais eles deveriam substituir o carbonato de cálcio, ou serem substituídos por este. Dêstes vários modos, a química fornece uma "compreensão" da geologia dos carbonatos.

Podem ser dadas respostas particularmente específicas e precisas às questões geoquímicas relativas aos carbonatos. Estes compostos têm estruturas relativamente simples e seus processos de solução e precipitação envolvem na maior parte das vezes, reações rápidas nas quais os íons em solução diluída têm um papel importante. Esta é a espécie de situação na qual as regras quantitativas de equilíbrio químico são particularmente eficientes como base para previsões. Quando voltamos nossa atenção para compostos mais complexos, de reações mais lentas, vemos que nossas explicações necessariamente se tornam mais gerais e menos quantitativas.

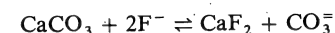
PROBLEMAS

1. Explique por que a água do solo, em contato com calcário, é alcalina. Por que o pH é maior quando a água não está em contato com o ar?
2. Seria a calcita consideravelmente solúvel em contato com uma solução cujo pH fosse mantido em 4? Com uma solução com pH 11? Com uma solução contendo H_2S 0,1M? Com uma solução contendo HS^- 0,1M?
3. Quando hidróxido férrico é precipitado com amônia durante uma análise química, é uma prática comum aquecer a solução até a fervura antes de filtrá-la. Qual a finalidade do aquecimento?
4. A atividade do Cl^- seria maior ou menor na água do mar ou na água do rio Mississipi? Responda à mesma questão para o coeficiente de atividade.
5. Qual é a intensidade iônica de uma solução contendo NaCl 0,4M e MgSO_4 0,1M? Se 0,01 mol de CaCl_2 forem dissolvidos num litro desta solução, qual será a atividade do Ca^{++} ?

6. Calcule a solubilidade da calcita em água permanecendo em contato com uma atmosfera terrestre contendo CO_2 numa pressão parcial de 0,1 atm, e determine o pH da solução saturada.
7. (a) Sabendo que o produto de solubilidade da rodocrosita, MnCO_3 , é $10^{-10,2}$, calcule a constante de equilíbrio para a reação

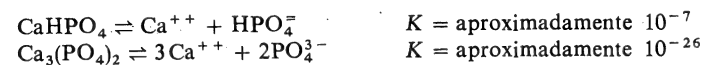


- (b) Em termos qualitativos, como a constante de equilíbrio é afetada por uma mudança no pH de 6 para 8?
- (c) Como a solubilidade do MnCO_3 é afetada por esta mudança?
8. Sugira explicações possíveis para os fatos de (a) carbonato de cálcio ser o carbonato mais abundante de rochas sedimentárias, e (b) cálcio, em condições sedimentárias, aparecer principalmente sob a forma de carbonato, mais do que na forma de sulfeto, cloreto, fluoreto, óxido, silicato ou fosfato de cálcio.
9. O produto de solubilidade (produto de atividade) do fluoreto de cálcio, CaF_2 , em água pura, a 25°C , é $10^{-10,5}$. A concentração de Ca^{++} , medida na água do mar, é cerca de 400 ppm e a do F^- cerca de 1,4 ppm. Utilizando a Tabela 3-1 para calcular as atividades iônicas, mostre que estes valores estão de acordo com a observação de que a fluorita praticamente nunca ocorre como um precipitado primário em sedimentos marinhos. Qual sedimento químico comum contém considerável quantidade de flúor?
10. Com os produtos de solubilidade do CaF_2 e do CaCO_3 (calcita), determine a constante de equilíbrio para a reação

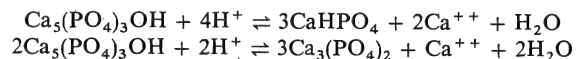


Este número o capacitaria a fazer previsões sobre os tipos de soluções que deveriam causar substituição da calcita por fluorita, ou da fluorita por calcita. Por exemplo, suponha que uma solução contendo CO_3^{--} 0,001M e F^- 0,001M infiltre-se em calcário. A calcita seria substituída pela fluorita? Se a mesma solução entrasse em contato com um depósito de fluorita em um veio, a calcita substituiria a fluorita?

11. Em termos qualitativos, como uma leve alteração do pH afeta a capacidade de uma solução de substituir calcita ou fluorita? (Para as constantes de ionização do HF e do HCO_3^- , ver Tabela VII-2 no apêndice.)
12. Os produtos de solubilidade de SrCO_3 e SrSO_4 são, respectivamente, $2,5 \times 10^{-10}$ e $3,0 \times 10^{-7}$. As concentrações de Sr^{++} , CO_3^{--} livre e SO_4^{--} na água do mar são, respectivamente, $9 \times 10^{-5}\text{M}$, $2 \times 10^{-4}\text{M}$ e 0,028M. Supondo que o efeito da água do mar sobre os produtos de solubilidade seja aproximadamente o mesmo, prever se seria a celestita ou a estroncionita a primeira a precipitar em locais onde soluções ocasionam grandes quantidades de Sr^{++} no mar.
13. Demonstre que a hidroxiapatita é mais estável em contato com água do mar do que com qualquer dos dois simples fosfatos de cálcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e CaHPO_4 . Isto é feito mais facilmente (Sillén, 1961) calculando os dois produtos de solubilidade:



e combinando estes valores com as constantes das Eqs. (3-14), (3-18) e (2-5) para obter constantes para as equações



Calcule as duas constantes e compare os valores de equilíbrio que você obtiver para $[\text{Ca}^{++}]/[\text{H}^+]^2$ com o valor deste quociente na água do mar. Em qual sentido devem as reações realizar-se para serem atingidos os valores de equilíbrio? Qual dos três compostos é, então, mais estável?

14. O mineral variscita, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tem um produto de solubilidade $10^{-22.1}$. Dê equações indicando a reação deste mineral com ácido e calcule sua solubilidade numa solução com pH 3.

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

- AKIN, G. W. e J. V. LAGERWERFF, "Calcium carbonate equilibria in aqueous solutions open to the air", *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 29, págs. 343-360, 1965. Um bom exemplo de literatura recente sobre detalhes da precipitação de carbonato de cálcio em experiências de laboratório.
- BARNES, I., "Geochemistry of Birch Creek, Inyo County, California, a travertine-depositing creek in an arid climate", *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 29, págs. 85-112, 1965. Um exemplo particularmente bom de estudos recentes de deposição de carbonato de cálcio em condições naturais.
- BUTLER, J. N., *Ionic Equilibrium, a Mathematical Approach*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1964. O Capítulo 12 dá uma discussão resumida excelente da teoria de Debye-Hückel e métodos de estimativa de coeficientes de atividade.
- DAVIES, C. W., *Ion Association*, Butterworth & Co. (Publishers), Ltd., London, 1962. Esta é a fonte das equações aproximadas para coeficientes de atividade da seção 3-5. O livro dá uma apresentação detalhada de métodos de cálculo aproximado, teóricos e experimentais para problemas de íons complexos.
- GARRELS, R. M. e C. CHRIST, *Minerals, Solutions, and Equilibria*, Harper & Row, Publishers, Incorporated, New York, 1965. O Capítulo 3 abrange com grande detalhe o cálculo de equilíbrios de carbonato, para uma variedade de situações de importância geológica. Atividades e coeficientes de atividades estão bem explicados no Capítulo 2.
- GARRELS, R. M. e M. E. THOMPSON, "A chemical model for seawater", *Am. Jour. Sci.*, vol. 260, págs. 57-66, 1962. Cálculos de concentrações de importantes substâncias dissolvidas, e quantidades de associação iônica, a partir de constantes de dissociação e coeficientes de atividade.
- GARRELS, R. M., M. E. THOMPSON e R. SIEVER, "Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure", *Am. Jour. Sci.*, vol. 258, págs. 402-418, 1960. Produtos de solubilidade e energias livres de formação calculados a partir de medidas de solubilidade; boa discussão das relações calcita-dolomita.
- GOLDSMITH, J. R., "A simplicity principle and its relation to "case" of crystallization", *Jour. Geology*, vol. 61, págs. 439-451, 1953. Uma discussão da relação entre a estrutura do cristal e a taxa de precipitação, com referência especial à precipitação de dolomita a baixa temperatura.

- HOLLAND, H. D., T. V. KIRSIPU, J. S. HUEBNER e U. M. OXBURGH, "On some aspects of the chemical evolution of cave waters", *Jour. Geology*, vol. 72, págs. 36-37, 1964. Um estudo interessante de alterações na composição de águas de cavernas e da solubilidade de calcita, aragonita e dolomita em tais águas.
- KRAMER, J. R., "Sea water: saturation with apatites and carbonates", *Science*, vol. 146, págs. 637-638, 1964. Cálculos de equilíbrio considerando 1.200 análises da água do mar mostram que a água é levemente supersaturada com apatita e aproximadamente saturada com CaCO_3 .
- ROBERSON, C. E., "Carbonate equilibria in selected natural waters", *Am. Jour. Sci.*, vol. 262, págs. 56-65, 1965. Cálculos de equilíbrio mostram que algumas águas de fonte são insaturadas e algumas saturadas ou levemente supersaturadas com CaCO_3 .
- SHELDON, R. P., "Exploration for phosphate in Turkey", *Econ. Geology*, vol. 59, págs. 1.159-1.175, 1964. Uma explicação do modo pelo qual foram descobertos novos depósitos importantes de fosfato no sul da Turquia, pela aplicação de uma teoria em voga sobre a origem das fosforitas.
- SILLÉN, L. G., "The physical chemistry of seawater", M. Sears (ed.), *Oceanography, Am. Assoc. Adv. Sci. Pub.* 67, págs. 549-581, 1961. Uma discussão detalhada de fatores físico-químicos controlando as concentrações de substâncias dissolvidas no mar.
- VON DER BORCH, C., "Distribution and preliminary geochemistry of modern carbonate sediments of the Coorong area, South Australia", *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 29, págs. 781-799, 1965. Um dos muitos trabalhos recentes descrevendo precipitações atuais de dolomita e outros carbonatos de magnésio em lagoas e em lagos salgados na árida costa sul da Austrália.

4 climatização química

Um outro processo geológico no qual devemos esperar que sejam úteis os conceitos químicos é a climatização de rochas na superfície da Terra. As reações de climatização de certo modo, são, as reações geoquímicas mais familiares de todas, porque se realizam ao nosso redor, sob condições normais de temperatura e pressão. As matérias-primas, os produtos, os agentes da climatização, são acessíveis para estudo no próprio local e podem também, facilmente, ser trazidos para o laboratório. Neste, certamente justificamos a idéia de que os princípios químicos deveriam dar-nos uma compreensão dos processos da natureza.

4-1. NATUREZA GENÉRICA DAS REAÇÕES DE CLIMATIZAÇÃO

Como acontece muitas vezes, o problema torna-se menos simples do que aparenta à primeira vista. Como primeira causa, a climatização envolve processos mecânicos, bem como reações químicas — expansão da água ao congelar, desenvolvimento de raízes, inchaço de minerais devido à hidratação. Nós falaremos aqui pouco sobre estes processos, simplesmente porque estamos focalizando nossa atenção sobre detalhes químicos, mas não devemos esquecer que a climatização química é somente um aspecto do fenômeno global. Uma segunda e mais séria complicação no uso de conceitos químicos é a extrema lentidão da decomposição da rocha. Em contraste com as reações rápidas dos carbonatos que estudamos no capítulo anterior, as reações de climatização são indolentes, incompletas, muitas vezes irreversíveis. No laboratório podemos facilmente reproduzir os materiais e as condições de climatização, mas quanto ao fator tempo nos frustramos. Esta é uma dificuldade comum em experiências geoquímicas: necessitamos séculos e temos apenas semanas ou meses à nossa disposição. A limitação de tempo é especialmente incômoda quando estamos lidando com processos de baixas temperaturas, como fazemos no estudo da climatização.

As reações químicas da climatização são basicamente simples. Os detalhes podem parecer complexos, mas o processo global não envolve nada mais além de ionização, adição de água e dióxido de carbono, hidrólise e oxidação. Surgem muitas dificuldades em virtude da complexa composição dos minerais e misturas de minerais que sofrem climatização, e não pelas reações em si.

Sob um outro ponto de vista, a climatização significa o cálculo aproximado do equilíbrio de um sistema envolvendo rochas, ar e água. É muito difícil definir com precisão um equilíbrio deste sistema, mas este deveria incluir minerais como limonita, quartzo e caulinita, geralmente substâncias mais simples que os minerais das rochas comuns de silicato. Atualmente a posição final do equilíbrio não é de grande importância, pois as reações são tão lentas que nós lidamos, na maior parte das vezes, com processos só parcialmente completos. Por esta razão nosso conhecimento de climatização é em maior parte qualitativo e não quantitativo. Nós podemos interpretar quimicamente o que acontece durante a decomposição de uma rocha, mas não temos meios de prever com precisão qual será o estado da rocha numa determinada época futura.

Não tentaremos definir ou delimitar o termo "climatização química" com exatidão. Reações de rochas e minerais com os componentes do ar e da água, que se realizam na superfície da Terra ou nas proximidades desta alguma coisa deste tipo é o que geralmente se entende por "climatização química". Mas a climatização deveria incluir a alteração de minerais em minas situadas em profundidades de centenas ou mesmo mi-

lhares de pés, causadas evidentemente por água do solo originária, em grande parte, da superfície? Deveria ela abranger as alterações causadas pela água do mar sobre as rochas, nas profundezas do oceano? Nós deixaremos em suspenso tais questões de semântica, limitando a discussão deste assunto a rochas comuns existentes sobre o solo ou a profundidades de alguns pés ou dezenas de pés da superfície.

4-2. MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO DAS ROCHAS

Uma abordagem ao tema climatização é considerar, a partir da rocha recém-formada, as suas mudanças de composição durante seus vários estágios de decomposição. Uma série de análises indicando tais mudanças é dada na Tabela 4-1.

TABELA 4-1 *Análises de gnaiss com quartzo-feldspato-biotita e do material climatizado dela derivado (*)*

A coluna I dá a análise de uma amostra de rocha recém-formada e as colunas II, III e IV dão as análises do material climatizado. Em geral, o grau de climatização aumenta da coluna II para a IV, mas não há certeza de que o material original seja precisamente o mesmo, nem de que a coluna IV represente um tempo de climatização maior que os das colunas II ou III.

Composição química porcentual, em peso

	(I)	(II)	(III)	(IV)
SiO ₂	71,54	68,09	70,30	55,07
Al ₂ O ₃	14,62	17,31	18,34	26,14
Fe ₂ O ₃	0,69	3,86	1,55	3,72
FeO	1,64	0,36	0,22	2,53
MgO	0,77	0,46	0,21	0,33
CaO	2,08	0,06	0,10	0,16
Na ₂ O	3,84	0,12	0,09	0,05
K ₂ O	3,92	3,48	2,47	0,14
H ₂ O	0,32	5,61	5,88	10,39
Outros	0,65	0,56	0,54	0,58
Total	100,07	99,91	99,70	100,11

Composição mineral aproximada, em porcentagens de volume

Quartzo	30	40	43	25
K-feldspato	19	18	13	1
Plagioclásio	40	1	1	?
Biotita (+ clorita)	7	traços	traços	0,2
Hornblenda	1	Zero	Zero	traços
Magnetita, ilmenita, óxidos secundários	1,5	5	2	6
Caulinita	Zero	36	40	66

* Fonte: Goldich, 1938.

Algumas palavras devem ser ditas sobre métodos de estabelecer análises de rochas e de materiais delas derivados, antes de nos concentrarmos detalhadamente nas mudanças. A forma mais comum de apresentação é a mostrada na Tabela 4-1, na qual as concentrações dos elementos são dadas em termos de porcentagens em peso de seus óxidos. Esta forma de apresentação é bastante tradicional, datando da época em que se pensava que as rochas e os minerais rochosos consistiam essencialmente de óxidos combinados de vários modos, de maneira que a análise representava o que se supunha serem os reais grupos constituintes das substâncias complexas presentes. Os minerais contendo oxigênio podem persistir sendo considerados formalmente como combinações de óxidos (por exemplo, a composição da albita tanto pode ser escrita NaAlSi₃O₈ como N₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂), mas sabemos que este formalismo tem pequena relação com as atuais estruturas minerais. Os óxidos, contudo, continuam a ser convenientes em resumos de análises por outras razões que não a tradição: a maioria das rochas consiste, em grande parte, de minerais contendo oxigênio, mas o oxigênio não é, geralmente, determinado separadamente; idealmente os resultados de uma análise deveriam somar 100% (a menos que estejam presentes em abundância minerais sem oxigênio), e a precisão de uma análise pode ser avaliada, em parte, pela proximidade de seu total com 100; na maioria das transformações químicas comuns de material rochoso, digamos por climatização, metamorfismo, ou metassomatose, os elementos não estão, em geral, separados do oxigênio. Desde que tão comumente os óxidos comparecem nas análises, a maioria deles recebe nomes curtos; os da Tabela 4-1 chamam-se, pela ordem, sílica, alumina, óxido férrico, óxido ferroso, magnésia, cal, soda e potassa. Esta ordem particular é, coincidentemente, também tradicional para os principais óxidos e tem o mérito de enumerar os elementos químicos relacionados entre si. Para finalidades especiais, naturalmente, as análises são muitas vezes apresentadas de outros modos — como porcentagem em peso dos elementos, porcentagem de mol dos elementos ou dos óxidos, ou em partes por mil, ou partes por milhão.

As análises químicas da Tabela 4-1 incluem, como último item, "outros", agrupando TiO₂, MnO, BaO, P₂O₅, CO₂ e S. Estas substâncias estão dadas separadamente na fonte de referência, mas estão em quantidades mínimas e não são pertinentes à presente discussão. No fim da Tabela estão as composições minerais (ou "modais") aproximadas, em porcentagem de volume.

São imediatamente evidentes, pela Tabela, as perdas de alguns constituintes: mais rápidas para o sódio, magnésio e cálcio, um pouco mais lentas para potássio e silício. Perdas dessa ordem são comuns em climatização de todos os tipos de rocha, mas não são, de nenhum modo, universais. Em cada caso particular, o constituinte que desaparece em primeiro lugar depende de vários fatores — composição do mineral, textura da rocha, clima, drenagem, tempo de exposição — de modo que não pode ser estruturada nenhuma generalização que não contenha exceções.

Um problema mais difícil é determinar de quanto foi a perda de cada constituinte em uma série de análises como as da Tabela 4-1. Naturalmente, cada análise fornece apenas as quantidades relativas dos vários elementos presentes em um determinado estágio de climatização. Se, por exemplo, uma rocha climatizada perder a maior parte de seu sódio e de seu cálcio originais, mas apenas um pouco de alumínio e ferro, a análise indicará um aparente aumento dos dois últimos constituintes, como ilustrado pelas análises I e II na Tabela. Para explicar um par de análises indicando uma diminuição de alguns constituintes e um aumento de outros podemos, obviamente, fazer inúmeras suposições. É possível que o aumento e a diminuição sejam ambos reais; em outras palavras, a climatização pode envolver perdas de alguns elementos e adição

de outros, permanecendo essencialmente constante a massa total da rocha. Ou, então, a climatização pode não afetar um constituinte enquanto que todos os outros diminuem; neste caso, o constituinte constante e os outros cujas perdas são apenas ligeiras apresentarão um aparente aumento. Ou, então, finalmente, a climatização pode ocasionar uma diminuição em todos os elementos; nestas condições, os que diminuiram menos apresentarão um aparente aumento. As análises, em si, não contêm nenhum dado que nos possibilite fazer uma escolha entre estas alternativas.

Se tivéssemos evidências independentes, tais como de quanto variou a massa, ou o volume, da rocha durante a climatização, nosso problema estaria resolvido. Habitualmente não se consegue obter tais evidências e nós só podemos prosseguir fazendo uma suposição arbitrária. A suposição comumente usada é a de que a alumina não varia consideravelmente durante a climatização. Esta suposição parece razoável para solos em que a análise de material climatizado geralmente apresentada para o Al_2O_3 o maior aumento *aparente* e onde, em águas de superfície, o Al seja o menos abundante de todos os constituintes comuns das rochas. Considerando, contudo, que o alumínio não é totalmente ausente de águas correntes e águas do solo, a suposição não pode ser estritamente precisa.

O cálculo envolve as seguintes etapas, como ilustrado na Tabela 4-2.

TABELA 4-2 Cálculo de ganhos e perdas durante a climatização

As colunas I e III, dando as composições em porcentagem de peso, são iguais às da Tabela 4-1, exceto pelo fato de que o erro analítico em ambas foi distribuído, de modo que os totais são 100,00. A coluna A indica o peso em gramas de cada óxido remanescente da climatização de 100 g de rocha recém-formada, calculados assumindo que o Al_2O_3 permaneça constante. A coluna B indica os ganhos e perdas, em gramas, dos diferentes óxidos, e a coluna C indica os mesmos ganhos e perdas em porcentagens das quantidades originais.

	(I)	(III)	(A)	(B)	(C)
SiO_2	71,48	70,51	55,99	-15,49	-22
Al_2O_3	14,61	18,40	14,61	0	0
Fe_2O_3	0,69	1,55	1,23	+0,54	+78
FeO	1,64	0,22	0,17	-1,47	-90
MgO	0,77	0,21	0,17	-0,60	-78
CaO	2,08	0,10	0,08	-2,00	-96
Na_2O	3,84	0,09	0,07	-3,77	-98
K_2O	3,92	2,48	1,97	-1,95	-50
H_2O	0,32	5,90	4,58	+4,36	+1.360
Outros	0,70	0,54	0,43	-0,27	-39
Total	100,00	100,00	79,40	-20,60	

1. Recalcule as análises distribuindo o erro analítico, para obter o total 100,00 (Colunas I e III).

2. Adote o Al_2O_3 como constante. Durante a climatização, 100 g de rocha recém-formada diminui em peso, de modo que o Al_2O_3 aumentou aparentemente de 14,61 para 18,40%. Em consequência, o peso total diminuiu na relação 14,61/18,40,

ou de 100 para 79,40 g. A quantidade de cada constituinte nas 79,40 g pode ser determinada multiplicando cada número da coluna III por esta mesma relação. Isto fornece os números da coluna A.

3. A diminuição (ou aumento) de cada constituinte é determinada subtraindo os números da coluna A dos da coluna I (considerando estes últimos em gramas por 100 g ao invés de porcentagens). Esta diminuição dá os números da coluna B.

4. Calcula-se a diminuição ou o aumento porcentual de cada constituinte dividindo os números da coluna B pelos da coluna I, obtendo-se os números da coluna C.

Este mesmo método de cálculo é muitas vezes usado em análises indicativas de outras espécies de alterações de rochas, por exemplo, alteração hidrotermica próxima de veios e intrusões ígneas. A suposição da presença constante de alumínio é, aqui, em solos mais instáveis e é parcialmente justificada pela ausência de prova de que o alumínio migre amplamente na formação de veios e aureólas metamórficas de contato.

4-3. SEQUÊNCIA DAS ALTERAÇÕES MINERAIS

A diminuição habitualmente rápida de sódio, cálcio e magnésio, a perda mais lenta de potássio e silício, e a perda mais lenta ainda de alumínio e ferro são, naturalmente, reflexos da sensibilidade dos vários minerais à climatização. Ordinariamente, os minerais ferromagnesianos decompõem mais rapidamente que os minerais feldspáticos (embora não sempre), liberando magnésio, ferro e, em menores quantidades, cálcio e os alcalinos; a maior parte do ferro é imediatamente oxidado a óxido férrico, insolúvel, permanecendo assim com o material climatizado, ao invés de ser retirado em solução. Dentre os feldspáticos, o plagioclásio climatiza mais rápido que o K-feldspato, e o plagioclásio cálcico mais rápido que o plagioclásio sódico, liberando, portanto, sódio e cálcio mais rapidamente que potássio. Quando os cations estão livres, as estruturas de Al-Si-O dos minerais originalmente de silicato são parcialmente decompostas e parcialmente reconstituídas nas estruturas dos minerais argilosos, de modo que somente uma parte do silício e uma pequena parcela do alumínio são absorvidos pela solução. Alterações típicas na composição de minerais durante a climatização estão indicadas na parte inferior da Tabela 4-1.

Estas conclusões sobre a climatização de vários minerais estão substantiadas por exames de materiais climatizados de tamanho pequeno, recém-fragmentados e em seções finas e por trabalhos experimentais de climatização artificial de minerais e rochas. Uma observação prática comum, por exemplo, é que uma superfície de granito climatizada apresenta seus minerais escuros em grande parte convertidos em limonita, enquanto que os feldspáticos permanecem, comparativamente, como se fossem recém-formados; além disso, o plagioclásio tem mais aparência de calcário que o K-feldspato. A decomposição relativamente rápida do feldspato de cal de soda é muitas vezes notável em seções finas, onde os cristais de plagioclásio podem ser salpicados com pequenos grãos de minerais argilosos e calcita, enquanto que o ortoclásio ou microclínio está quase tão limpo e fresco quanto o quartzo. Experiências realizadas fazendo rochas e minerais pulverizados permanecerem em contato com água e ácidos diluídos da mesma forma apresentaram a decomposição mais rápida dos minerais ferromagnesianos e do plagioclásio cálcio, bem como a tendência do sódio, cálcio e magnésio dissolverem em maiores quantidades que os outros cations.

Com base em tais observações e experiências, os minerais comuns de rochas ígneas podem ser dispostos em uma série, ou melhor, em duas séries paralelas, de acordo com suas taxas de climatização:

Minerais ferromagnesianos

olivina
piroxênio
anfíbolo
biotita

Minerais feldspáticos

plagioclásio Ca-Na
plagioclásio Na-Ca
K-feldspato
muscovita
quartzo

Estas séries têm uma espantosa semelhança com a ordem de cristalização de minerais magmáticos (Sec. 14-1), os minerais que se formam às mais altas temperaturas (olivina e plagioclásio cálcio), sendo aqueles mais suscetíveis aos processos de climatização. De modo geral, isto parece suficientemente razoável, embora, teoricamente, não seja uma conclusão necessária.

Neste ponto é essencial uma palavra de prevenção. As observações acima sobre taxas de climatização são generalizações amplas, aplicáveis à maioria das rochas e à maioria das situações de climatização. Mas elas não devem ser tomadas como regras universais, pois as exceções são muito comuns. A biotita pode aparecer mais decomposta que a hornblenda, e os minerais ferromagnesianos de um granito podem apresentar-se mais frescos que seus minerais feldspáticos. A taxa de climatização é dependente de fatores como granulação e quantidade de fraturas tanto quanto de susceptibilidade química, diretamente, de modo que fazer generalizações abrangendo todos os casos é quase impossível.

4-4. AGENTES DA CLIMATIZAÇÃO QUÍMICA

O ar seco provoca a decomposição muito lenta da rocha, como é atestado pela maravilhosa preservação das inscrições esculpidas em pedras no árido clima do Egito datando de três a quatro mil anos atrás. A umidade acelera enormemente o processo, tanto porque a água, por si, é um agente ativo de climatização, como porque a água mantém em solução e, portanto, em contato íntimo com a superfície da rocha, muitas substâncias que reagem com os minerais da rocha. As mais importantes entre estas substâncias são o oxigênio livre, dióxido de carbono, ácidos orgânicos e ácidos de nitrogênio.

O oxigênio livre é importante na decomposição de todas as rochas contendo substâncias oxidáveis, particularmente ferro e enxofre. As reações envolvendo oxigênio livre a temperaturas ambiente são lentas; um número qualquer de materiais rapidamente oxidáveis, tais como, madeira, tecido, a maioria dos metais, carvão de pedra e petróleo, pode permanecer em contato com o oxigênio do ar quase indefinidamente, na ausência de água e com a temperatura permanecendo baixa. A água acelera a oxidação, provavelmente por dissolver diminutas quantidades de minerais ou outros materiais, pois as reações de oxigênio são mais rápidas com substâncias dissolvidas, particularmente com íons, do que com sólidos. A água pode participar ela própria da reação, como na formação de hidratos, mas sua função é muito maior que a de catalisador — simplesmente propiciar uma situação favorável para processos que de outro modo seriam extremamente lentos.

O dióxido de carbono auxilia a decomposição principalmente por formar ácido carbônico quando é dissolvido em água. Todas as águas naturais expostas ao ar são soluções diluídas desse ácido — água de chuva, águas correntes, a maioria das águas do solo. Nós calculamos previamente que tal solução, na ausência de outras fontes de H^+ ou OH^- , tem um pH de cerca de 5,7 (Sec. 2-3). Esta leve acidez faz da água natural um solvente muito melhor do que seria a água estritamente neutra, uma conclusão amplamente demonstrada por muitos trabalhos experimentais de dissolução de minerais em vários solventes.

Dependendo do local, as águas naturais contêm outros materiais que aumentam sua acidez. A decomposição do húmus do solo, por exemplo, adiciona à águas substâncias que abaixam normalmente seu pH para 4,5 ou 5,0, algumas vezes mesmo para valores abaixo de 4. A natureza exata destas substâncias permanece obscura. A acidez é devida, em parte, simplesmente à anormal concentração de CO_2 liberado pela decomposição e, em parte, pode ser atribuída às mínimas quantidades de simples ácidos orgânicos bem definidos. Na literatura geológica muitas vezes se dá ênfase ao papel dos ácidos húmicos, mas a importância destas substâncias neste contexto é discutível. Estritamente, o termo "ácido húmico" refere-se a um dos mal-definidos grupos de compostos de alto peso molecular, obtidos cozendo madeira em álcalis forte, em fogo brando, e então neutralizando com ácido; os ácidos húmicos têm a aparência de um precipitado gelatinoso o qual, se cuidadosamente lavado, praticamente não apresenta nenhuma propriedade de ácido. No sentido comumente usado em geologia, a expressão tem um significado mais amplo e mais vago, referindo-se a qualquer material de coloração escura, em parte coloidal, obtido da decomposição de matéria orgânica e causador de acidez na solução. A acidez, contudo, é mais corretamente atribuída, provavelmente, ao ácido carbônico e aos ácidos orgânicos simples do que aos ácidos húmicos.

Os ácidos de nitrogênio HNO_3 e HNO_2 devem também exercer uma função, pelo menos pequena, na maioria das águas naturais. Estes ácidos podem ser obtidos tanto por decomposições orgânicas e ações bacterianas em solos, como pela dissolução, em água de chuva, de óxidos de nitrogênio formados durante ligeiras pancadas. É incerto quão significativamente estes ácidos contribuem para a acidez de águas naturais. Os ácidos de enxofre H_2SO_3 e H_2SO_4 tornam-se importantes devido muito mais a fatores locais, particularmente em regiões vulcânicas e em zonas oxidadas de depósitos de minérios de enxofre, chegando, em alguns lugares, a reduzir o pH mesmo a valores abaixo de 1.

Classificar os agentes de climatização deste modo é uma útil introdução às reações de climatização, mas nenhuma inferência pode ser tirada sobre as várias funções dos agentes individualmente. Na natureza, os processos de dissolução, hidratação, ataque com ácido e oxidação realizam-se simultaneamente; separá-los em reações específicas é apenas um método conveniente de classificá-los para discussão.

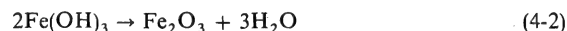
4-5. DISSOLUÇÃO E HIDRATAÇÃO

As reações de climatização mais simples são a dissolução de minerais solúveis e a adição de água para formar hidratos. A dissolução comumente envolve ionização, como na climatização de depósitos de sais e de leitos de gesso, e como na dissolução, mais lenta, de rochas carbonatadas. A dissolução de sílica, por outro lado, forma a molécula neutra H_4SiO_4 , sem qualquer ionização considerável na gama dos pH das soluções naturais.

As reações de hidratação e desidratação são mais misteriosas. A melhor compreensão talvez seja a alteração de gesso para anidrita, e vice-versa:



As faixas de estabilidade dos dois minerais são razoavelmente bem conhecidas, com base nas experiências, e as ocorrências geológicas encaixam-se suficientemente bem nos resultados experimentais, indicando que tanto a hidratação como a desidratação realizam-se rapidamente na natureza. O fato de ambos os minerais poderem existir indefinidamente como espécimes de museus deve significar, naturalmente, que pelos padrões humanos, as reações são lentas. Muito mais lentas devem ser as reações envolvendo óxido férrico e seus hidratos, pois tanto a hematita como a limonita podem persistir por eras geológicas. Óxido férrico recém-precipitado, muitas vezes descrito como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, é conhecido por ser instável com respeito ao óxido anidro:



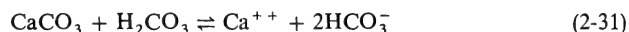
A relativa estabilidade da limonita e da hematita, como simbolizada aproximadamente na equação



é muito menos segura. A ocorrência comum de óxidos de ferro anidros e hidratados em situações geológicas similares sugere que a diferença de estabilidade não é grande e que reações de formação de um a partir do outro são extremamente lentas. Similar incerteza existe ao considerar as formas hidratadas e anidras de óxidos de alumínio e dos óxidos de manganês.

4-6. CLIMATIZAÇÃO DE CARBONATOS

Os carbonatos estão sujeitos ao ataque por ácidos porque o grupo carbonato CO_3^{2-} junta-se muito rapidamente ao íon hidrogênio para formar o íon bicarbonato estável, HCO_3^- . (Recordar do Capítulo 2 que o HCO_3^- é o anion direto do ácido carbônico, H_2CO_3 , e também é próprio um ácido, já que dissocia muito levemente em H^+ e CO_3^{2-} .) Como um ácido, o HCO_3^- tem uma constante de dissociação de $5,0 \times 10^{-11}$; qualquer ácido mais dissociado que este é capaz de reagir com carbonatos. O ácido carbônico, com um K de $4,5 \times 10^{-7}$, preenche este requisito e é o solvente mais comum de carbonatos na natureza:



Esta reação foi antes amplamente discutida (Sec. 2-9).

A constante de equilíbrio da equação (2-31) (para calcita) é $4,4 \times 10^{-5}$, o que significa que uma solução em equilíbrio com o CO_2 atmosférico a 25° e não contendo nenhum HCO_3^- exceto os provenientes da própria reação pode dissolver calcita até uma concentração máxima de Ca^{++} de $4,7 \times 10^{-4}M$ (Sec. 3-1). A quantidade seria maior a temperaturas mais baixas, porque mais CO_2 poderia dissolver, dando uma concentração mais alta de H_2CO_3 ; a concentração seria também maior se o suprimento de CO_2 fosse anormalmente grande, como é possível em fontes de água ou em locais onde a vegetação é rapidamente decomposta; seria menor a altas temperaturas e também menor se a solução contivesse HCO_3^- de outras fontes. Todas estas são deduções familiares com base em considerações de equilíbrio. Na natureza, a dissolução

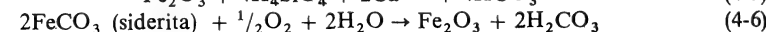
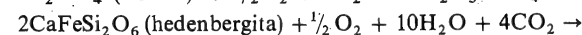
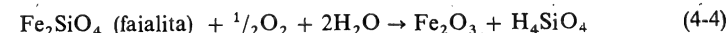
de calcário em ácido carbônico é evidenciada pelas superfícies estriadas e com escoriações dos afloramentos de calcário, pelos alargamentos das fendas no calcário, e pela alta concentração de Ca^{++} (comumente 0,1 a 0,2M) em águas de solo de regiões calcárias. A despeito desta dissolução aparentemente rápida, o calcário forma, em geral, proeminentes falésias e cristas, especialmente em regiões áridas. Uma explicação possível é que muitos dos calcários são rochas densas, impermeáveis, dentro dos quais a água não pode penetrar facilmente, de modo que a climatização fica restrita a superfícies expostas e a fendas largamente espaçadas.

A dissolução de outros carbonatos simples em ambientes naturais dá-se pela mesma espécie de reação, sendo razoavelmente previsível a intensidade de dissolução a partir das constantes de ionização. Por exemplo, o carbonato duplo dolomita é ligeiramente menos solúvel que a calcita, conforme experiências de laboratório (Sec. 3-10), e isto está de acordo com a comum observação de campo de que superfícies climatizadas de calcário apresentam áreas calcíticas mais profundamente atacadas pela erosão do que as áreas adjacentes que tenham sido dolomitizadas.

4-7. OXIDAÇÃO

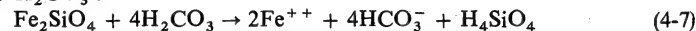
Dentre os produtos da climatização, os óxidos de ferro são os mais notáveis pelas suas colorações brilhantes. Todos os óxidos formados em contato com o ar são óxidos férricos; eles incluem duas formas do composto anidro Fe_2O_3 (o mineral comum hematita e o menos comum óxido magnético maghematita) e pelo menos dois hidratos, goetita (HFeO_2) e lepidocrocita (FeOOH). Têm sido dados nomes de minerais a muitos outros supostos hidratos, mas suas existências como minerais isolados são bastante duvidosas. O material chamado limonita é composto principalmente de goetita finamente granulada, comumente misturada com uma quantidade maior ou menor de argila. O óxido férrico precipitado em laboratório pela adição de base ao Fe^{3+} tem uma notação convencional $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mas uma fórmula menos definida, como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, seria mais apropriada. A cor do óxido simples é caracteristicamente vermelha e dos hidratos varia de amarelo a castanho, mas a cor não é um indicador seguro da composição pois depende, ao menos, tanto do estado de subdivisão e de pequenas impurezas quanto do grau de hidratação. As condições precisas de formação dos diferentes compostos e as condições sob as quais se realizam a hidratação e a desidratação são ainda muito imperfeitamente conhecidas. No momento, estamos interessados na alteração de compostos ferrosos para óxido férrico, e a forma particular que o óxido férrico assume é de importância secundária. Usaremos a fórmula Fe_2O_3 ficando subentendido que na natureza este composto é muitas vezes hidratado.

Qualquer composto ferroso em prolongada exposição ao ar é oxidado de acordo com reações da forma

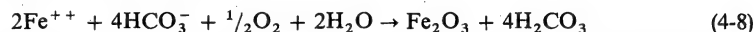


Equações deste tipo expressam somente o resultado global do processo de oxidação: a fixação de ferro em óxido férrico, a liberação de sílica em H_4SiO_4 dissolvido ou em SiO_2 coloidal, e a ionização de metais não oxidáveis, como o cálcio. As reações, com quase toda a certeza, realizam-se em etapas. Os detalhes não são conhecidos, mas,

muito provavelmente, as reações envolvam uma dissolução lenta progressiva dos compostos por H_2CO_3 :



seguida pela oxidação do Fe^{++} :

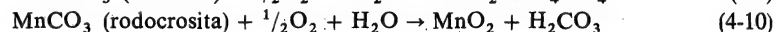
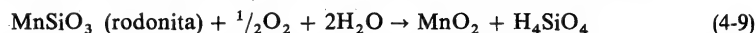


As duas etapas podem ser muito distanciadas, no caso da dissolução original do ferro realizar-se sob condições redutoras (por exemplo, mediante a atividade de soluções contendo ou em contato com matéria orgânica); a segunda etapa somente teria sequência quando a solução fôsse agitada num meio oxidante. Se a oxidação se realizasse em superfícies expostas, as duas etapas não seriam distinguíveis, pois o Fe^{++} seria oxidado tão rapidamente que a quantidade presente a qualquer instante não seria detetada.

A habitual ocorrência de tais reações de oxidação é, naturalmente, um reflexo da grande estabilidade e da grande insolubilidade do óxido férrico. Esta substância é tão estável que outros compostos férricos são relativamente incomuns. Dependendo do local, o fosfato férrico (estrongita) ou o arsenato férrico (escorodita), ambos muito ligeiramente solúveis, podem manifestar-se, o mesmo acontecendo, em regiões áridas, com o sulfato férrico, mais solúvel. Sob condições brandas de oxidação em mares pouco profundos, o ferro férrico pode passar a glauconita [aproximadamente $\text{KMgFe}(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], e, nas proximidades de fontes de água quente (talvez algumas vezes também como resultado de um climatização comum), pode passar a jarosita [$\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$]. Mas, com certeza, a maior parte do ferro exposto à atmosfera aparece como óxido férrico, numa de suas várias formas.

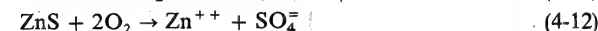
Comportamento aproximadamente paralelo ao ferro tem a oxidação do manganês. Os resultados desta oxidação são menos notáveis porque o manganês é muito menos abundante que o ferro e porque os produtos de sua oxidação são castanho escuros ou pretos ao invés de vermelho brilhante e amarelo-castanho. Não obstante, são muito comuns películas de óxido de manganês nas paredes de fendas e nas superfícies de rochas, em áreas desertas (verniz do deserto).

A oxidação dos minerais de manganês é mais complicada que a dos minerais de ferro, porque o manganês tem dois estados de valências mais altas que a do íon manganoso. O estado de valência + 3 é representado pelo mineral manganita (MnOOH) e o estado de valência + 4 pelo piroluzita (MnO_2). Em complemento, há uma multidão de óxidos minerais mais complexos nos quais está presente mais de um estado de valência; exemplos são braunita ($3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$), hausmanita (Mn_3O_4) e psilomelânio (aproximadamente $\text{BaMn}_2\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). De todos estes, o que parece mais estável, em exposições prolongadas à atmosfera, é a piroluzita, de modo que a oxidação global de minerais de manganês pode ser representada por reações da forma

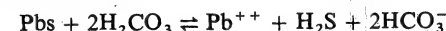


Também estas reações, sem dúvida, realizam-se em etapas e, também aqui, a primeira etapa é mais provavelmente a leve dissolução dos minerais manganosos pelo ácido carbônico. A segunda etapa, a oxidação do Mn^{++} , pode realizar-se imediatamente após se as condições forem oxidantes, ou pode prolongar-se indefinidamente se a rocha estiver em contato com uma solução redutora. A segunda etapa pode ser mais complicada que a do ferro, porque os outros óxidos e óxidos mistos podem formar-se como compostos intermediários da formação de piroluzita.

Um terceiro elemento comum que é oxidado durante a climatização é o enxôfre. Em rochas ígneas e em veios, este elemento ocorre principalmente em sulfetos — compostos com metais nos quais o enxôfre tem uma valência de -2. A oxidação pode alterar a valência para qualquer um dos diversos valores mais altos, mas, em contato com o ar, o equilíbrio só é atingido quando o enxôfre alcança sua valência mais alta possível, + 6, na forma de um sulfato. As equações para tais reações podem ser deprecionalmente simples:



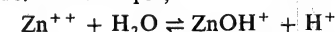
(PbSO_4 está representado como não-ionizado porque é razoavelmente insolúvel e, freqüentemente, aparece como incrustação de anglesita ou circundando galena; o ZnSO_4 , por outro lado, é muito solúvel.) Estas reações, como as de oxidação do ferro e do manganês, na ausência de água, realizam-se com extrema lentidão, ou nem se realizam. A função da água é, provavelmente, fornecer ácido carbônico para dissolver quantidades mínimas dos sulfetos:



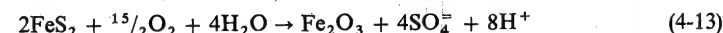
após o que o sulfeto de hidrogênio é oxidado:



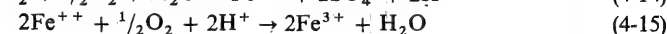
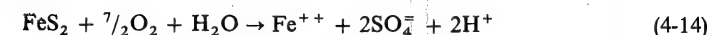
As soluções resultantes da oxidação de sulfetos são ácidas em virtude da hidrólise do íon metálico dissolvido. Por exemplo,



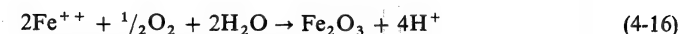
A quantidade de acidez depende da estabilidade do complexo metal-hidroxila dissolvido (Sec 2-6). Para metais que formam óxidos e hidróxidos muito insolúveis, a hidrólise pode levar à precipitação do sólido. Esta espécie de reação é particularmente importante na oxidação do comum sulfeto pirita, FeS_2 , e o ácido resultante é particularmente forte. A alta acidez resulta da formação do óxido férrico (ou um óxido hidratado), muito insolúvel:



Os resultados desta reação são evidentes em afloramentos de veios piríticos, onde as rochas são fortemente manchadas de óxido férrico amarelo e castanho, e onde a água do solo tem um gosto aguçadamente ácido. Note que o enxôfre tem na pirita uma aparente valência de -1, ao invés da usual para sulfetos, -2; note também que a Eq. (4-13) representa a oxidação simultânea de dois elementos, Fe e S. Em regiões áridas, a oxidação da pirita freqüentemente dá minerais de sulfato de ferro, tanto ferroso como férrico, além da limonita ou hematita. Isto sugere que a reação pode realizar-se em etapas:



ou



Quanto do ferro torna-se Fe^{3+} ou FeOH^{++} na solução [Eq. (4-15)] e quanto é precipitado como óxido [Eq. (4-16)], depende do pH da solução imediatamente próxima. O ferro dissolvido, Fe^{++} e Fe^{3+} , pode unir-se ao SO_4^- para formar um ou mais sulfatos minerais, tornando a região suficientemente árida para que estes compostos solúveis possam persistir. Em regiões úmidas o ferro é praticamente todo oxidado e precipitado como óxido.

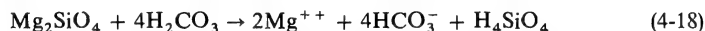
Enxôfre, ferro e manganês são os únicos elementos abundantes em rochas comuns para os quais a oxidação é uma parte importante da climatização. Muitos dos elementos menos comuns — cobre, arsênio, urânio, por exemplo — são oxidados quando seus minerais são expostos à atmosfera, mas estas reações serão melhor consideradas posteriormente em conjunto com a química dos depósitos de minérios (Capítulo 18).

4-8. HIDRÓLISE DE SILICATOS

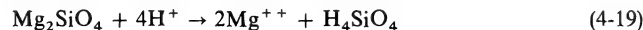
A climatização de silicatos é principalmente um processo de hidrólise (Sec. 2-7). Como simples exemplo, o mineral forsterita (olivina rica em magnésio) hidrolisa de acordo com a equação



unindo-se o íon hidrogênio da água com o grupo silicato para formar o ácido silícico, muito fraco. As águas de superfície geralmente contêm um pouco mais de H^+ do que a água pura, em virtude do CO_2 dissolvido, e esta quantidade adicional de H^+ auxilia o processo de hidrólise. O ácido carbônico pode ser incluído na equação

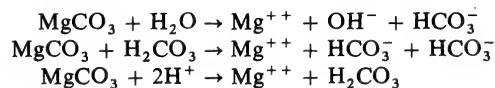


Em locais onde estão presentes ácidos mais fortes que o ácido carbônico, por exemplo, próximo de um veio contendo pirita, a reação torna-se simplesmente



e os abundantes íons de hidrogênio são tão efetivos que a climatização em tais locais é profunda e completa, de modo fora do comum. Por conseguinte, a equação da hidrólise pode ser escrita de vários modos, dependendo da disponibilidade local de íon hidrogênio.

Estas reações são, na maioria das vezes, exatamente análogas às que deveriam ser escritas para carbonatos:

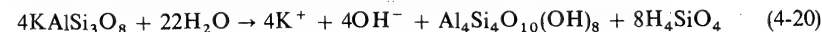


A única diferença significativa é que o ácido fraco formado nas duas primeiras equações consiste de íons (HCO_3^-), ao invés de moléculas neutras (H_4SiO_4), o que reflete o fato de ser o ácido carbônico mais forte que o ácido silícico. Nenhuma das reações, nem para carbonato, nem para silicato, é estritamente reversível, pois, a temperaturas ambiente, a reação de Mg^{++} a uma solução ácida de bicarbonato ou silicato dá compostos hidratados no lugar de sais anidros.

Para silicatos contendo diversos cátions, a reação de hidrólise é menos simples do que para a forsterita, porque, em geral, os diferentes cátions dissolvem-se em taxas diferentes. Em qualquer estágio de climatização parcial, os grãos de silicato são reco-

bertos por um revestimento externo do qual alguns cátions, preferencialmente, foram removidos; consequentemente, são os cátions que devem ter uma composição diferente da do mineral como um todo. Este revestimento externo funciona como "blindagem" do interior de um grão e torna a dissolução da maioria dos silicatos extremamente lenta.

Os silicatos de alumínio envolvem a ulterior complicação de que um produto de sua climatização é quase sempre um mineral argiloso, um composto no qual uma parte do alumínio e do silício originais aparentemente permanece combinada. Nós podemos representar simbolicamente a reação utilizando K-feldspato com um exemplo de silicato de alumínio e caulinita como mineral argiloso:

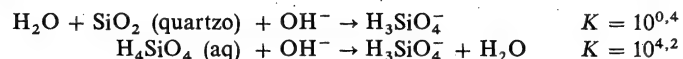


Esta é uma equação por demais simplificada, representando um processo que ainda não foi reproduzido, em laboratório a baixas temperaturas. Pode-se demonstrar, de fato, deixando água em contato com feldspato finamente granulada, durante horas ou dias, que a solução torna-se ligeiramente alcalina e que ela contém um pouco de K^+ , alumina e sílica; mas o resíduo sólido é ainda feldspato e não argila. A formação de caulim a partir de ortoclásio foi verificada a temperaturas acima de 200°C , mas, a temperaturas ambiente, deve ser um processo muito lento.

As especulações sobre o mecanismo da reação da Eq. (4-20) são numerosas. É possível, por exemplo, que a hidrólise não se realize diretamente, mas numa série de etapas. Talvez a estrutura do feldspato decomponha-se passando primeiramente a gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, estabelecendo-se a sílica livre como ácido silícico dissolvido e, então, a caulinita forme-se por uma reação posterior entre $\text{Al}(\text{OH})_3$ e H_4SiO_4 . Ou, talvez, a segunda reação envolva a quantidade mínima de alumínio que é dissolvido; ou, talvez, tanto a alumina como a sílica sejam separadas do feldspato como partículas coloidais, que se juntam posteriormente para formar caulinita. Evidências orientadoras de tais questões têm sido obtidas de recentes trabalhos experimentais indicando que alguns dos mais complexos minerais argilosos (montmorilonita, clorita, serpentina) podem ser preparados no laboratório, a temperaturas ambiente, através de lentas reações envolvendo soluções ou suspensões muito diluídas dos constituintes óxidos e hidróxidos. Dentre os argilosos, a caulinita é o mais difícil de preparar dessa maneira; dados experimentais considerando sua formação não são, até o momento, conclusivos. O fato de que pelo menos alguns dos minerais argilosos podem ser produzidos sinteticamente, a partir de seus óxidos, indica que um mecanismo por etapas é possível para a Eq. (4-20). Isto não prova que a reação não possa realizar-se diretamente. Algumas evidências geológicas sugerem que a formação de argila pode ser efetuada por qualquer dos dois mecanismos por uma conversão direta dos silicatos de alumínio ou por uma decomposição preliminar em alumina e sílica, dependendo do ambiente no qual a reação ocorre. Nós voltaremos a esta questão posteriormente, depois de uma discussão sobre as estruturas de minerais argilosos (Sec. 7-4).

Independentemente do modo pelo qual a reação se processa, a hidrólise de silicatos sempre deixa a solução mais básica do que era no início. Se o agente de climatização for água pura, o pH subirá acima de 7 [Eqs. (4-17) e (4-20)]; se o agente for ácido carbônico ou outro ácido, a acidez será reduzida [Eq. (4-18)]. Esta generalização persiste para água quente nas profundezas, bem como para água fria próxima da superfície. Qualquer solução em contato com minerais de silicato não pode continuamente permanecer apreciavelmente ácida e, se o contato é continuado, a solução deve finalmente se tornar alcalina.

O quanto alcalina ela se torna depende da natureza dos silicatos. Uma restrição no aumento da alcalinidade é determinada pelas reações das várias formas de sílica com OH^- :



Estes processos normalmente impedem o pH de elevar-se muito acima de 9.

Em todas estas reações a sílica liberada pela climatização é representada como em solução sob a forma de ácido silícico, H_4SiO_4 . Certamente uma grande parte da sílica comporta-se dessa maneira, rumando para a água do solo e de superfície. Dependendo das condições locais, esta história pode ser diferente. Em lugares onde a sílica é liberada em altas concentrações ou onde soluções em climatização tornam-se localizadamente concentradas, alguma parte dela pode separar-se como SiO_2 coloidal ou amorfa. Parte da sílica, especialmente a proveniente de minerais dos grupos anfíbolo e piroxeno, pode não se dissolver completamente, mas sim permanecer como resíduos amorfos da estrutura original do cristal. Algumas plantas são conhecidas por retirarem sílica de material em climatização e depois desprendê-la durante a decomposição na forma de partículas sólidas amorfas. Consequentemente, quantidade considerável de sílica pode ser abandonada durante a climatização, em parte talvez para, finalmente, unir-se com alumina para formar argila, em parte para recrystalizar em diminutos grãos de quartzo.

Em resumo, a climatização de silicatos é principalmente uma reação de hidrólise, tornando a solução alcalina ou, pelo menos, reduzindo sua acidez, e apresentando, como produtos principais, cátions e ácido silícico em solução, e minerais argilosos como resíduos sólidos.

4-9. AMBIENTES DE CLIMATIZAÇÃO

Nós estudamos com algum detalhe as reações químicas envolvidas pela climatização. Vamos agora, de um ponto de vista mais amplo, considerar como é o processo de climatização afetado pelos vários ambientes.

O produto fundamental da climatização é o solo, e as variedades de solo devem dar-nos uma informação segura sobre a influência do ambiente na climatização. Infelizmente, o solo é um material muito complexo, tão complexo que houvermos por bem adiar a discussão minuciosa até mais adiante; algumas observações gerais devem ser suficientes aqui. Os solos de ambientes diferentes apresentam características reconhecíveis, especialmente com respeito à natureza de seus minerais argilosos, as quais podem ser melhor atribuídas ao ambiente do que à rocha original. Solos de caulinita, por exemplo, são comuns em climas temperados, com precipitações pluviométricas de moderadas a fortes, ao passo que as argilas montmoriloníticas e iliticas (minerais argilosos com alto teor de cátions, tais como magnésio, ferro e potássio) são mais abundantes nos solos de regiões semi-áridas. A influência mais-notável do meio sobre o solo é a formação dos solos vermelhos em partes úmidas do mundo nas regiões tropicais e subtropicais. Estes solos contêm mais alumina e óxido férrico e menos sílica do que os solos das regiões mais frias; casos extremos desse tipo, chamados *lateritas*, consistem quase que inteiramente em alumina e/ou óxido férrico contendo quantidades ínfimas de sílica. A causa química para a decomposição da argila e eliminação da sílica, em condições de alta temperatura e alta precipitação pluviométrica, causou muitas discussões, mas permanece um problema não resolvido (Sec. 7-5).

Com exceção das diferenças nos minerais argilosos do solo, é difícil encontrar exemplos de diferenças acentuadas nos processos e produtos da climatização química causados apenas pelo meio ambiente. A deterioração se processa mais rapidamente e é mais acentuada em climas quentes e úmidos do que em climas áridos, mas as reações químicas não apresentam diferenças aparentes. Granito climatizado da Carolina do Sul tem o mesmo aspecto do granito climatizado no Arizona, desde que o estágio de climatização em ambos seja o mesmo. Mesmo quando as rochas estão sujeitas a borrifos de água marinha, perto da costa, as reações fundamentais de climatização permanecem as mesmas.

Até onde se estende a zona de climatização? Estamos acostumados a pensar na climatização como um processo da superfície, mas é evidente que este processo pode se dar a quaisquer profundidades onde haja penetração de ar e água. Minas, túneis e escavações freqüentemente apresentam provas de processos de climatização recentes a dezenas de metros de profundidade e a extensão dos efeitos do processo é determinada pela eficiência de circulação do ar e da água. O limite entre rochas climatizadas e não climatizadas pode ser extremamente irregular, com as partes mais maciças e impermeáveis da rocha permanecendo como núcleos de material não climatizado numa zona de climatização. O lençol d'água permanente de uma área geralmente coincide, pelo menos aproximadamente, com o topo da zona não-oxidada, provavelmente porque o acesso de oxigênio e dióxido de carbono é muito mais difícil em lugares onde os interstícios rochosos estão continuamente cheios d'água. Em certos lugares, a posição dos antigos lençóis de água, acima dos atuais, pode ser decifrada pelas bruscas mudanças do grau de climatização em função da profundidade.

O fato da climatização ocorrer em sedimentos enterrados é indicado pela aparência corroída dos grãos ferromagnesianos de menor duração e também pelo fato de que a maioria dos arenitos paleozóicos praticamente não contem minerais que não sejam os mais resistentes, tais como quartzo, zircônio e turmalina. A diminuição progressiva dos minerais mais sensíveis nas rochas mais antigas indica que as reações de climatização podem se processar durante longos períodos. Isto nos traz de volta o problema de como definir a climatização: parte da decomposição dos minerais sensíveis pode ocorrer sob a influência das mesmas soluções que causam substituições e cementações no sedimento; onde estabelecer os limites entre climatização e litificação? Não há uma resposta simples e esta delimitação também não é muito importante, desde que reconheçamos a existência de processos distintos.

Devemos mencionar, como um último ambiente de climatização, o fundo do oceano. A climatização neste caso tem um nome especial, halmirólise ou decomposição submarina, mas, a despeito do comprimento da palavra, pouco se sabe sobre este processo. Os agentes disponíveis não diferem muito dos da terra, uma vez que a água do mar geralmente contém O_2 e CO_2 dissolvidos; a água em si é ligeiramente alcalina, mas o pH pode baixar até 5 ou 6 nos sedimentos a uma profundidade de alguns centímetros; a presença de quantidades consideráveis de magnésio, potássio e sódio na água, e de enxofre proveniente da decomposição de matéria orgânica nos sedimentos do fundo faz que apareçam algumas diferenças em relação ao meio terrestre. Os produtos mais comuns da climatização submarina são minerais argilosos (principalmente ilita), óxido férrico e dióxido de magnésio, que são os mesmos da climatização terrestre. Alguns minerais típicos deste ambiente diferente são a glauconita (silicato de K, Fe^{++} e Fe^{3+}) e filipsita (um zeólito de potássio). Os pormenores da climatização submarina são um campo promissor de pesquisa geoquímica.

PROBLEMAS

1. Tentou-se estabelecer um "índice de climatização", através do qual o conceito de "grau de climatização" pudesse ser tornado quantitativo. Por exemplo, um índice sugerido é a relação

$$\frac{\text{Mol de CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}}{\text{Mol de SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}$$

Conforme o material climatizado perde Ca, Mg, Na e K e parece ganhar Al e Fe, a fração evidentemente diminuirá. Calculando tais relações para uma série de rochas, podemos comparar seu grau de decomposição mais precisamente do que seria possível pelo uso de expressões qualitativas tais como "ligeiramente climatizado", "fortemente climatizado" etc. Acredita que seja uma boa idéia? Que vantagens e que dificuldades no cálculo do índice de climatização poderia indicar?

TABELA 4-3

	Recente	Climatizada
SiO ₂	47,28	44,44
Al ₂ O ₃	20,22	23,19
Fe ₂ O ₃	3,66	12,70
FeO	8,89	
MgO	3,17	2,82
CaO	7,09	6,03
Na ₂ O	3,94	3,93
K ₂ O	2,16	1,75
H ₂ O	2,73	2,73
Outros	1,45	1,22
Total	100,59	98,81

2. Para análise da diábase recente e climatizada, na Tabela 4-3, calcule a perda ou ganho de cada constituinte, assumindo que o Al₂O₃ permanece constante. Faça os cálculos tanto em termos de gramas por 10³g como em termos de porcentagem das quantidades originais. Note que o comportamento do K e do Na são diferentes neste exemplo do que no caso do gnaisse climatizado visto na Sec. 4-2.
3. Você está comparando o teor de minerais pesados de duas amostras de areia, uma proveniente do topo de uma camada e a outra da parte inferior da mesma camada. A formação desta camada levou, pelo menos, centenas de milhares de anos e, pode-se assumir, que durante este tempo a fonte do material de formação não mudou. Dos materiais, a seguir enumerados, quais seriam aqueles que deveriam apresentar menor teor na amostra tomada na parte inferior: zircônio, hornblenda, granada, olivina, biotita, labradorita, augite, turmalina, magnetita ou apatita?
4. Escreva as equações de balanço para as reações seguintes. Certifique-se de que suas equações são geologicamente congruentes, no sentido de que seus produtos são estáveis e podem coexistir num ambiente natural, dentro da gama de pH em que as reações se processariam. Assuma que as reações ocorrem a pressões e tem-

- peraturas normais. (a) A calcita se dissolve em ácido carbônico. (b) A grossulária (Ca₃Al₂Si₃O₁₂) reage com ácido carbônico. (c) A esfalerita se dissolve no ácido carbônico. (d) A nefelina se hidroliza. (Assuma que a caulinita é um dos produtos e que a nefelina pode ser representada pela fórmula simplificada NaAlSiO₄.)
5. Dê a relação dos principais produtos da climatização química de (a) basalto, (b) dolomita.
6. A hidrólise dos minerais silicosos durante a climatização provoca a formação de OH⁻ [Eq. (4-20)]. Explique por que este processo geralmente não produz soluções com pH maior do que 9 durante a climatização de rochas silicosas comuns.
7. Por que a climatização do ortoclásio não pode ser discutida em termos de constante de equilíbrio de dissolução do KAlSi₃O₈?
8. O material dissolvido em 56 fontes permanentes, em rochas graníticas da região de Sierra Nevada, foi estudado recentemente por Feth, Roberson e Polzer (1964). O clima é temperado e relativamente úmido. A rocha é composta principalmente de granodiorita e quartzo monzonítico, sendo os principais minerais quartzo, ortoclásio, andesina, biotita e hornblenda. Não existe uma análise média da rocha, mas uma análise individual, indicada na Tabela 4-4, pode ser considerada como sendo representativa. A coluna da direita dá a composição média das águas de fonte em partes por milhão. Sugira uma origem para cada uma das substâncias dissolvidas, bem como as razões pelas quais as quantidades relativas são tão diferentes das quantidades relativas de óxidos correspondentes encontrados na rocha.

TABELA 4-4

Composição da rocha, % em peso		Material dissolvido em fontes, ppm	
SiO ₂	67,4	SiO ₂	24,6
Al ₂ O ₃	15,8	Al	0,02
Fe ₂ O ₃	1,7	Fe	0,03
FeO	2,2		
MgO	1,3	Mg	1,7
CaO	3,1	Ca	10,4
Na ₂ O	3,5	Na	6,0
K ₂ O	4,2	K	1,6
		HCO ₃	54,6
		SO ₄	2,4
		Cl	1,1

pH da água da fonte = 6,8

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

- ENGEL, C. G. e R. P. SHARP — "Chemical data on desert varnish", *Geol. Soc. America Bull.*, vol. 69, págs. 487-518, 1958. Análise da cobertura de óxidos de magnésio e ferro das grandes rochas desérticas e discussão da origem durante a climatização.
- FETH, J. H., C. H. ROBERSON e W. L. POLZER — "Sources of mineral constituents in water from granitic rocks", Sierra Nevada, U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 1535-I, 1964. Pormenores da climatização do granito num clima temperado úmido.
- GOLDICH, S. S. — "A study in rocks weathering", *Jour. Geology*, vol. 46, págs. 17-58, 1938. Uma discussão minuciosa da climatização de diversas espécies de rochas, incluindo análises de materiais climatizados e não-climatizados.

- HARRISS, R. C. e J. A. S. ADAMS — "Geochemical and mineralogical studies on the weathering of granitic rocks", *Am. Jour. Sci.*, vol. 264, págs. 146-173, 1966. Um estudo detalhado dos perfis de solos feitos em cinco tipos diferentes de rochas graníticas, incluindo alterações mineralógicas e modificações nos elementos principais e secundários.
- KELLER, W. D., W. D. BALGORD, e A. L. REESMAN, — "Dissolved products of artificially pulverized silicate minerals and rocks", *Jour. Sed. Petrology*, vol. 33, págs. 191-204, 1963. Um exemplo recente dos muitos trabalhos descrevendo os resultados de experiências realizadas na tentativa de reproduzir as reações de climatização no laboratório.
- LIVINGSTONE, D. A., — "Chemical composition of rivers and lakes, chap. G in Data of geochemistry", 6.^a ed., *U.S. Geol. Survey Prof. Paper 440-G*, 1963. Uma compilação das análises de águas superficiais, com material dissolvido principalmente proveniente da climatização e uma discussão das taxas gerais de climatização por solução em várias partes do mundo.
- REICHE, P. — "A survey of weathering process and products", *Univ. New Mexico Pub. in Geology*, 1950. Uma boa análise geral da climatização.
- STEVENS, R. E. e M. K. CARRON — "Sample field test for distinguishing minerals by abrasion pH". *Am. Mineralogist*, vol. 33, págs. 31-49, 1948. Experiências indicando os pH produzidos pela hidrólise de vários minerais silicosos comuns quando pulverizados sob água.
- WHITE, D. E., J. D. HEM e G. A. WARING — "Chemical composition of subsurface waters, chap. F in Data of geochemistry", 6.^a ed., *U. S. Geol. Survey Prof. Paper 440-F*, 1963. Uma compilação das análises de águas do solo com uma breve discussão. Estabelecem-se critérios para distinguir águas cujos materiais dissolvidos provêm da climatização de rochas comuns das águas cujos materiais dissolvidos têm outras origens.

5 química estrutural

Os minerais argilosos, no capítulo precedente, foram considerados simplesmente como um grupo complicado de minerais formados pela hidrólise dos silicatos de alumínio. Isto é, obviamente, um tratamento demasiadamente superficial do assunto, uma vez que os minerais argilosos formam o grupo mais abundante dos produtos sólidos da climatização. Para bem compreendermos a decomposição das rochas, a formação dos solos e a formação dos sedimentos xistosos, devemos examinar mais cuidadosamente os componentes da argila.

Isto, por sua vez, requer um estudo mais minucioso de algumas das características gerais das estruturas dos minerais. A química clássica, por si, pouco nos diz sobre os diferentes minerais argilosos: suas fórmulas empíricas são complicadas, variando nos detalhes mas bastante semelhantes entre si e suas reações são, geralmente, lentas e incompletas. Como acontece com outros materiais silicosos, é na estrutura que devemos procurar a chave para um entendimento das argilas, mas a elucidação das estruturas argilosas esteve, por muito tempo, em atraso com relação aos outros minerais por causa de sua granulação fina e pela dificuldade encontrada em separá-los dos demais minerais. Nos últimos anos, um ataque concentrado ao problema por meio de raios X, microscópio eletrônico e análise térmica diferencial fez evoluir rapidamente a nossa compreensão desses minerais.

A química estrutural é uma ciência em rápida expansão, intimamente ligada à cristalografia e à física do estado sólido. Ela é importante na geoquímica para a compreensão de muitos materiais naturais além das argilas; por isto, desenvolveremos o assunto a partir de um ponto de vista generalizado. Felizmente, podemos limitar a discussão a um tratamento elementar dos princípios básicos, uma vez que os pormenores mais intrincados raramente são necessários à resolução dos problemas geoquímicos. Em seguida ao estudo geral das estruturas dos minerais, neste capítulo, e à introdução ao estudo dos colóides, no próximo capítulo, usaremos estes conhecimentos básicos ao estudo dos minerais argilosos no Capítulo 7.

5-1. A ESTRUTURA DO NaCl

As estruturas químicas de maior interesse para a geologia são as dos sólidos cristalinos, principalmente sólidos compostos de íons. Uns poucos materiais encontrados na natureza, como por exemplo, o diamante e o enxofre, são compostos de átomos e não de íons. Outros, como o asfalto, são compostos de moléculas; nestes, a estrutura da molécula em si pode ser complexa e ela determinará as propriedades principais da substância. Mas as rochas, minerais e solos com os quais o geologista geralmente lida são compostos quase que inteiramente sólidos iônicos e sua estrutura serão o objeto do nosso estudo.

Um sólido cristalino comum, sal de cozinha, tem uma estrutura bastante simples que nos servirá de ponto de partida. O arranjo dos íons na estrutura é ilustrado pela Fig. 5-1. Note que o modelo é essencialmente cúbico, que os íons Na^+ alternam com os Cl^- , que cada Na^+ está rodeado por seis íons Cl^- nos cantos do octaedro e cada Cl^- por seis íons Na^+ . A figura mostra apenas o arranjo e não as dimensões; na realidade, devemos considerar os íons em contato com os seus vizinhos imediatos de tal maneira que todo o volume do cristal esteja ocupado, exceto os espaços entre as esferas (Fig. 5-2).

RECEBIDO
195426

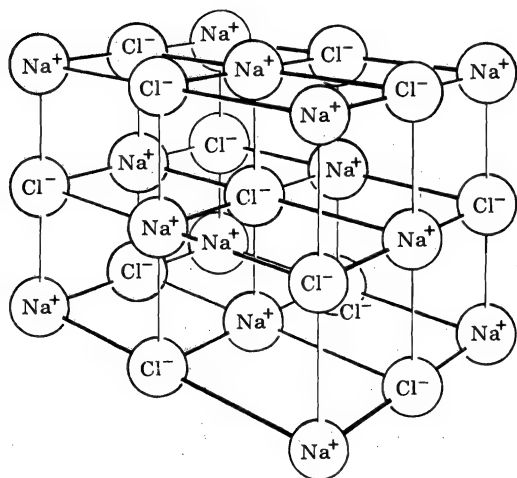


FIG. 5-1. Arranjo dos íons na estrutura do NaCl. As dimensões e distâncias relativas não estão em escala. Fonte: Krauskopf e Beiser, 1966, p. 334.

O que serão estes objetos chamados “íons” que nós descrevemos como Na^+ e Cl^- e que nós representamos em diagramas por minúsculas esferas? Esta é uma pergunta, que exigiria uma excursão prolongada ao domínio da física quântica. Basicamente, um íon simples como Na^+ ou Cl^- consiste num núcleo positivo, compacto, composto de prótons e de nêutrons rodeados por elétrons negativos e, tanto o núcleo como os elétrons, sendo muito pequenos em relação às distâncias que os separam. A carga positiva do Na^+ significa que seu núcleo contém uma carga positiva (um próton) a mais do número de elétrons circundantes, e a carga negativa do Cl^- significa que ele contém um elétron a mais. Tudo isto é bastante simples, mas as dificuldades aparecem quando tentamos descrever o quadro mais especificamente, definindo os arranjos e os movimentos dos elétrons. Para certas finalidades podemos imaginar os elétrons como sendo minúsculas partículas descrevendo órbitas em torno do núcleo, da mesma forma como fazem os planetas em torno do sol, mas este modelo é demasiadamente simples para descrever todos os aspectos do comportamento dos elétrons. Na realidade, as posições e os movimentos dos elétrons não podem ser especificados com precisão; não podemos ir além de indicar a probabilidade de encontrar elétrons num determinado ponto dentro de um íon ou de um átomo. Isto nos dá uma imagem pouco nítida da unidade a partir da qual iremos construir nossas estruturas cristalinas.

Felizmente, os problemas mais profundos sobre a natureza do elétron não são muito significativos na consideração das relações elementares entre os íons nos cristais. Para a nossa finalidade o único fator importante é lembrar que o íon consiste essencialmente em cargas elétricas muito separadas, de maneira que seus “limites” são os limites dos campos elétricos. Não podemos, pois, esperar que os íons se comportem exatamente como esferas rígidas, nem que seja possível dar valores precisos aos seus raios e volumes.

O tamanho de um íon, a despeito do fato de que ele não pode ser definido ou medido com grande precisão, é um conceito útil na discussão das estruturas cristalinas.

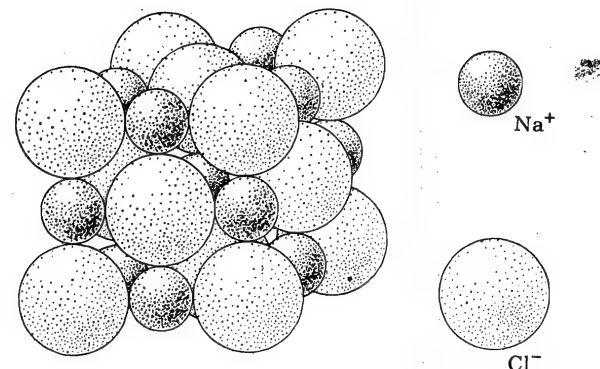


FIG. 5-2. Arranjo dos íons na estrutura do NaCl, com dimensões desenhadas em escala. Fonte: Sienko e Plane, 1961, p. 174.

contém $6,02 \times 10^{23}$ (n.º de Avogadro) “moléculas” de NaCl ou $6,02 \times 10^{23}$ íons Na^+ . Podemos ter uma idéia da ordem de grandeza das dimensões dos íons por um cálculo relativamente simples. O peso molecular do cloreto de sódio nos diz que 58,5 g devem e idêntico número de íons Cl^- . A densidade do NaCl é $2,16 \text{ g/cm}^3$, o que significa que estes íons ocupam um volume de $58,5/2,16$, ou seja, aproximadamente 27 cm^3 . Se assumirmos que os dois íons têm aproximadamente o mesmo tamanho, o volume de cada íon seria

$$\frac{27}{2 \times 6,02 \times 10^{23}} = 22 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

O diâmetro de um íon seria então a raiz cúbica deste número, ou seja, $2,8 \times 10^{-8} \text{ cm}$ e o raio $1,4 \times 10^{-8} \text{ cm}$ (geralmente indicado por $1,4 \text{ \AA} = 1,4 \text{ Angstroms}$). Na realidade, os raios não são iguais, sendo o raio do Cl^- aproximadamente $1,8 \text{ \AA}$ e o do Na^+ aproximadamente $1,0 \text{ \AA}$.

Podem-se obter valores mais precisos das dimensões iônicas medindo os espaçamentos entre os planos nas estruturas cristalinas por meio de raios X, em combinação com medições das refratividades molares e cálculos da mecânica quântica. Os métodos de determinação das dimensões iônicas diferem nos detalhes e, em consequência, existem atualmente vários conjuntos de dimensões de raios. Algumas das diferenças são reais pois, para certas finalidades, os raios iônicos são definidos de formas diferentes e, conseqüentemente, medidos de formas diferentes. Algumas das diferenças podem ser atribuídas a incertezas experimentais e a diferenças entre os raios escolhidos como padrões. As discrepâncias são, geralmente, na segunda casa decimal e não tem muita importância para nós.

O conjunto de raios mais amplamente utilizado é o indicado no Apêndice IV e a Fig. 5-3 mostra graficamente os valores de alguns dos íons mais comuns. Estes valores são os assim chamados raios “octaédricos” calculados na hipótese de que o íon tem coordenação octaédrica — em outras palavras, que seus vizinhos mais próximos nas estruturas cristalinas são seis outros íons localizados nos vértices de um octaedro,








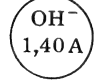







Cátions	Raios		Coordenação com O=	Aniões
K ⁺	1,33 Å		8, 12	
Ca ⁺⁺	0,99 Å		6, 8	
Na ⁺	0,97 Å		6, 8	
Mn ⁺⁺	0,80 Å		6	
Fe ⁺⁺	0,74 Å		6	
Ti ⁺⁺	0,68 Å		6	
Mg ⁺⁺	0,66 Å		6	
Fe ³⁺	0,64 Å		6	
Al ³⁺	0,51 Å		4, 6	
Si ⁺⁺	0,42 Å		4	
C ⁺⁺	0,16 Å		3	

FIG. 5-3. Raios dos íons comuns em minerais constituintes de rochas.

da mesma maneira que os seis íons Cl⁻ em torno de cada Na⁺ na estrutura do NaCl. Para outros tipos de coordenação (por exemplo, tetraédrica, como no diamante), os raios seriam ligeiramente diferentes; por exemplo, o raio "octaédrico" do alumínio é 0,51 Å e o raio "tetraédrico" é aproximadamente 0,49 Å. A coordenação octaédrica é o tipo mais comumente utilizado para os cátions de interesse geológico e representa uma boa média entre os extremos encontrados nos cristais, daí serem os raios octaédricos os mais úteis.

Um arranjo como a estrutura do NaCl nas Figs. 5-1 e 5-2 representa, para estes íons particulares, o modelo mais estável, isto é, o arranjo no qual as forças entre partículas Na⁺ e Cl⁻ adjacentes são máximas, ou, no qual a energia potencial é mínima. Se concentrarmos nossa atenção nas forças, podemos falar numa *ligação iônica* entre Na⁺ e Cl⁻ e, como o NaCl é particularmente estável, descreveríamos esta ligação como sendo mais forte do que, digamos, num cristal de AgCl. Ou, se pensarmos em termos de energia, podemos dizer que a *energia cristalina* — a quantidade de energia necessária para desmembrar um mol de NaCl em íons individuais completamente separados — do NaCl é maior do que a energia cristalina do AgCl.

Pode-se esperar que o arranjo dos íons no cristal estaria intimamente ligado a algumas propriedades macroscópicas do mesmo, em particular sua simetria, clivagem e efeito na luz polarizada. O arranjo cúbico dos íons no cloreto de sódio, por exemplo,

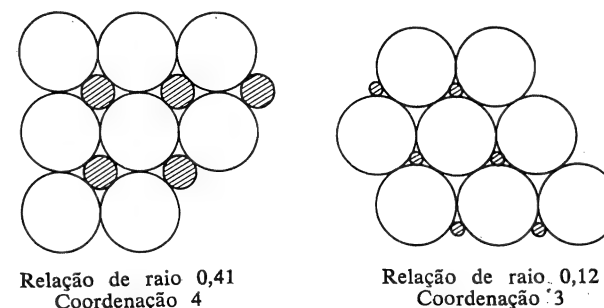
reflete-se no formato cúbico dos cristais de halita, nos três planos de clivagem perpendiculares entre si, e na capacidade da luz de atravessar estes cristais com a mesma velocidade em todas as direções. Historicamente, estas propriedades megascópicas foram detalhadamente estudadas muito antes de se saber algo definitivo sobre as partículas e os modelos geométricos das estruturas cristalinas. É um dos grandes triunfos da ciência do século XX ter descoberto que as estruturas internas, trazidas à luz pelos raios X, estão de acordo e explicam de forma elegante as complicadas interligações entre propriedades geométricas e óticas descobertas pelos cristalógrafos do século XIX.

5-2. OUTROS SÓLIDOS IÔNICOS

O arranjo dos íons no cloreto de sódio é muito simples e a correlação com as propriedades cristalinas elementares é claramente óbvia. Podemos achar arranjos e correlações semelhantes em outros sólidos cristalinos? Até que ponto podem as propriedades dos sólidos ser relacionadas com o arranjo geométrico dos íons considerados simplesmente como esferas duras e minúsculas?

Examinemos primeiramente compostos quimicamente semelhantes ao NaCl, consistindo simplesmente num metal alcalino ligado a um halógeno. Estes compostos apresentam apreciável semelhança, tanto em propriedades megascópicas como em arranjos de íons, exceto alguns sais de lítio, cério e flúor. Estes três elementos têm íons de dimensões extremas, pequenos no caso do lítio e do flúor e grandes no caso do cério; conseqüentemente, podemos assumir que uma explicação para estas exceções está ligada de alguma forma com volumes iônicos diferentes. A hipótese mais simples possível é que uma dada combinação de íons formará uma estrutura na qual os íons estão agrupados da forma mais compacta possível, pois isto faria que as forças de interação fossem máximas; o arranjo do agrupamento para conseguir esta compactidade dependeria necessariamente das dimensões relativas dos aniões e dos cátions. Nesta hipótese, o nosso problema se torna puramente geométrico, ou seja, como dispor as esferas de tamanhos diferentes de tal forma que seu arranjo seja o mais compacto possível. O problema é ilustrado diagramaticamente, em duas dimensões, na Fig. 5-4.

FIG. 5-4. Relação entre razão de raio e número de coordenação em duas dimensões.



A geometria sólida nos fornece as seguintes regras para estruturas tridimensionais:

1. Se a *relação dos raios* (raio do cátion dividido pelo raio do ânion) estiver entre 0,41 e 0,73, o arranjo mais compacto será aquele em que cada íon está cercado por seis íons de sinal contrário. Esta é a estrutura do cloreto de sódio (relação de raios $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0,54$).

2. Se a relação de raios estiver entre 0,73 e 1,0, a máxima compacticidade será obtida quando cada íon estiver cercado por oito íons de sinal contrário. Isto é frequentemente descrito como a estrutura do cloreto de cério (relação de raios $\text{Cs}^+/\text{Cl}^- = 0,92$).

3. Se a relação de raios estiver entre 0,22 e 0,41, cada íon poderá estar cercado por apenas 4 íons de sinal contrário. Isto é frequentemente descrito como a estrutura da esfalerita (relação de raios $\text{Zn}^{++}/\text{S}^{--} = 0,40$). As exceções à afirmação genérica de que os compostos alcali-halógeno têm estruturas semelhantes à do cloreto de sódio é claramente explicada pelas regras de relação de raios acima expostas. Assim, para muitos compostos "1-1" (compostos cujas fórmulas contêm apenas um átomo metálico e um átomo não-metálico, tais como NaCl, ZnS, AlN) a predição da estrutura cristalina consiste meramente num exercício de geometria.

Necessitamos de mais um esclarecimento sobre a nomenclatura. Nas estruturas do cloreto de sódio, com um arranjo de seis íons em torno de cada íon de sinal contrário, diz-se que o cátion tem um *número de coordenação* igual a seis, ou que ele é "6-coordenado". Poderíamos considerar o ânion como tendo também um número de coordenação igual a 6, mas, por convenção, o termo é habitualmente empregado para os cátions. Os seis íons envolvendo um íon central estão localizados nos vértices de um octaedro e, assim, a estrutura do cloreto de sódio é frequentemente chamada de *octaédrica*. Análogamente, a estrutura do cloreto de cério pode ser chamada *cúbica* e o íon cério terá um número de coordenação igual a 8. A estrutura da esfalerita é *tetraédrica* e o íon zinco na esfalerita é 4-coordenado. Nas estruturas minerais o ânion mais comum é o O^{2-} , com um raio iônico de 1,40 Å; a maioria dos cátions mais comuns têm raios entre 0,60 e 1,00 Å, resultando em relações de raios com o oxigênio entre 0,43 e 0,72; daí, o número de coordenação mais freqüente em minerais é 6. Esta é a razão pela qual os raios iônicos são geralmente tabulados como raios octaédricos e não tetraédricos ou cúbicos.

O mesmo tipo de argumento geométrico pode ser utilizado para prever as estruturas cristalinas de compostos como CaF_2 , Na_2O , Fe_2O_3 , onde os números de cátions e ânions não são mais iguais. Para a maioria destas substâncias, as predições combinam com os fatos observados tão bem como no caso dos sais 1-1.

Será então a cristalografia meramente uma extensão da geometria sólida? A resposta é obviamente "não". Muito mais do que geometria está envolvido no assunto, mas até agora só examinamos exemplos selecionados para os quais o raciocínio geométrico está admiravelmente bem encaixado. Em vista da complexa estrutura eletrônica dos íons é surpreendente que simples modelos geométricos de íons considerados como esferas sólidas sejam tão satisfatórios para um número tão grande de substâncias.

A falha do raciocínio puramente geométrico está indicada na Tab. 5-1, que mostra uma comparação entre números de coordenação previstos e observados para diversos cátions em compostos oxigenados. Para cátions cuja relação de raios está bem dentro dos limites teóricos, tais como Sr^{++} e Fe^{++} , a concordância entre valores observados e previstos é excelente. Mas cátions como Ca^{++} , Na^+ e Al^{3+} , cujas relações são próximas aos valores-limite, apresentam um número de coordenação variável que a teoria simplificada não poderia prever. Uma tabela semelhante para compostos de enxofre

TABELA 5-1 Comparação entre números de coordenação observados com números previstos a partir da relação de raios geométrica*

Íon	Relação de raios Raio do íon Raio do O^{2-}	N.º de Coordenação previsto	N.º de Coordenação observado	Limite teórico das relações de raios
Cs^+	1,19	12	12	1,00
K^+	0,95	8	8-12	
Sr^{++}	0,80	8	8	0,73
Ca^{++}	0,71	6	6 ou 8	
Na^+	0,69	6	6 ou 8	0,41
Fe^{++}	0,53	6	6	
Mg^{++}	0,47	6	6	0,22
Al^{3+}	0,36	4	4 ou 6	
Si^{4+}	0,30	4	4	
S^{6+}	0,21	3	4	
B^{3+}	0,16	3	3 ou 4	

* Dados do Apêndice IV. Raio do $\text{O}^{2-} = 1,40$ Å.

mostraria discrepâncias ainda mais sérias. O raciocínio geométrico também não é viável para grupos aniônicos complexos, tais como SO_4^{--} , CO_3^{--} , AsS_2^{--} ; estes grupos apresentam distâncias inter-iônicas menores e maior estabilidade da que seria de se esperar considerando apenas as dimensões dos íons S^{6+} , C^{4+} e As^{3+} . Nosso próximo passo será investigar as razões destes desvios das regras estritamente geométricas.

5-3. LIGAÇÕES COVALENTES

A natureza do desvio das previsões baseadas na relação de raios pode ser ilustrada com alguns compostos de cálcio e de cádmio. Estes dois metais têm íons com raios quase idênticos: 0,99 Å para o Ca^{++} e 0,97 Å para o Cd^{++} . Em seus compostos com o oxigênio (raio iônico 1,40 Å) as distâncias inter-iônicas são 2,39 Å para o CaO e 2,34 Å para o CdO. Até aqui nada de novo: a distância inter-iônica para o CdO é ligeiramente inferior à soma dos raios, mas a diferença não é maior do que a imprecisão dos raios. Para os sulfetos, porém, (raio iônico do $\text{S}^{--} = 1,85$ Å) as distâncias inter-iônicas são 2,84 Å para o CaS e 2,51 Å para o CdS. Obviamente, algo não está de acordo. Parece que os íons no sulfeto de cádmio estão espremidos uns contra os outros de maneiras que a distância inter-iônica é menor do que a soma dos raios. As estruturas cristalinas sugerem a mesma coisa: ambos os compostos deveriam ter a mesma estrutura que o NaCl (relação de raios aproximadamente igual a 0,55), mas a previsão é verificada apenas no caso do CaS; o CdS apresenta uma estrutura esfalerítica, indicando que os íons estão de tal modo deformados que somente quatro e não seis íons podem ser agrupados em torno de um íon de sinal oposto.

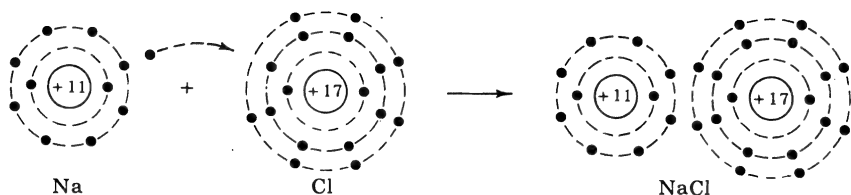


FIG. 5-5

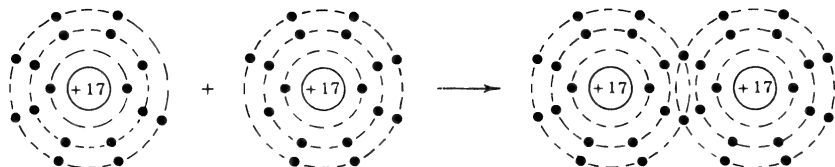
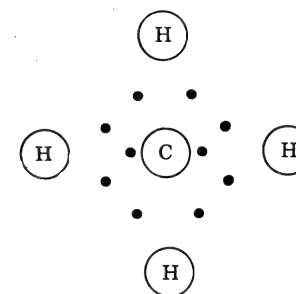
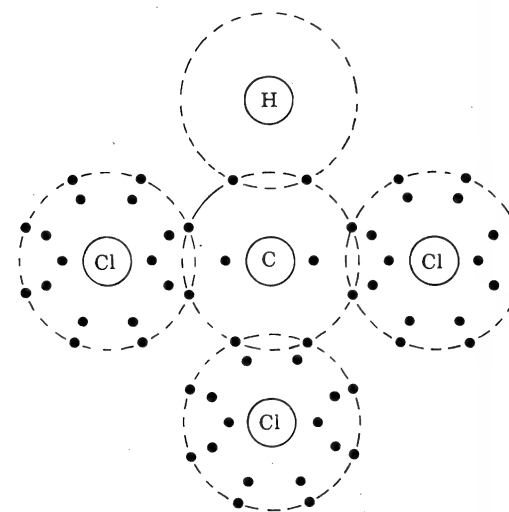


FIG. 5-6

A deformação dos íons é o modelo mais facilmente visualizável do desvio da regra da relação de raios. Continuamos a considerar os íons como esferas, porém agora como bolas de borracha e não como bolas de bilhar. Consideramos que um íon deforma o outro, de modo que a distância entre centros é encurtada. Podemos dizer que um íon *polariza* o outro, implicando com isto que a simetria elétrica de um ou de ambos foi alterada; assim, no exemplo acima, o íon Cd^{++} polariza o grande íon $\text{S}^{=}$. Este tipo de descrição é comum na literatura geoquímica mais antiga, mas não se adapta bem a um estudo quantitativo. Nos trabalhos mais recentes foram adotados outros modelos, baseados no aspecto mecânico-ondulatório do átomo.

O tratamento moderno focaliza a natureza da ligação entre os átomos num composto. Em compostos de caráter iônico simples, tais como NaCl, a formação da ligação entre dois átomos pode ser simbolizada de acordo com a Fig. 5-5. A característica essencial das *ligações iônicas* deste tipo é a completa remoção do elétron mais afastado do centro de um dos átomos (Na) e sua incorporação na estrutura do outro (Cl), provocando neste último uma carga negativa e deixando uma carga positiva no Na. Os compostos como o CdS têm ligações de tipo diferente, nas quais os elétrons são parcialmente *compartilhados* pelos átomos em lugar de serem transferidos de um átomo para outro. A ilustração mais simples das ligações onde predomina o compartilhar de elétrons é dada pelas moléculas diatômicas dos halógenos, Fig. 5-6. Aqui, o par de elétrons centrais é igualmente partilhado por ambos os átomos, dando a cada um uma camada externa estável de 8 elétrons. Ligações semelhantes são características da maioria dos compostos de carbono, como se pode ver nas Figs. 5-7 e 5-8.

Ligações químicas deste tipo, consistindo em pares de elétrons pertencentes conjuntamente a átomos adjacentes, são chamadas de *ligações covalentes* (ou homopolares). Os compostos com ligações covalentes diferem dos compostos iônicos, de uma maneira geral, por sua baixa solubilidade na água e por sua incapacidade de conduzir a corrente elétrica quando fundidos. A formação de ligações covalentes pode resultar em moléculas muito estáveis, com baixa atração intermolecular (por exemplo, Cl_2 , CH_4 , SO_2) nestes casos os compostos apresentam baixos pontos de fusão e de ebulição,

Metano, CH_4 FIG. 5-7. Metano, CH_4 Clorofórmio, CHCl_3 FIG. 5-8. Clorofórmio, CHCl_3

e formam sólidos mol e de baixa resistência mecânica. Por outro lado, estas ligações podem conduzir à formação de estruturas contínuas tridimensionais, nas quais os átomos estão ligados a outros átomos por todos os lados, como no caso do diamante; neste caso, as substâncias apresentam altos pontos de fusão e dureza excepcional.

As ligações iônicas no NaCl cristalino e as ligações covalentes no Cl_2 ou no diamante são casos extremos. Na maioria das substâncias, as ligações não são nem puramente iônicas nem puramente covalentes, mas apresentam um caráter intermediário; em outras palavras, o par de elétrons entre átomos adjacentes pode ser considerado

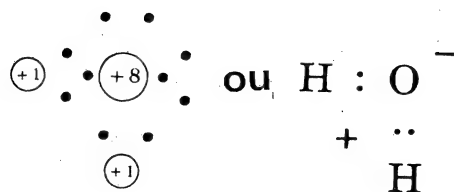
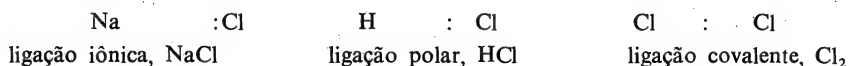


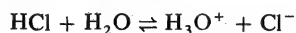
FIG. 5-9

como ligeiramente deslocado em direção a um dos átomos, continuando, porém, ligado a ambos. Numa simbologia primitiva, poderíamos indicar



As ligações do tipo intermediário são chamadas *polar-covalentes*, ou simplesmente *polares*; o termo polar significa que uma das extremidades da ligação é relativamente mais positiva que a outra. A separação parcial das cargas pode fornecer moléculas polares (como HCl) ou pode ser compensada por ligações dirigidas em sentido oposto na mesma molécula (por exemplo, CCl₄). A água é um caso interessante: embora pudessemos esperar que a polaridade das duas ligações compensassem uma a outra (H—O—H), a molécula não é linear, mas sim enviesada, Fig. 5-9. (Os quatro pares de elétrons em torno do núcleo do oxigênio estão aproximadamente localizados nos vértices de um tetraedro; o ângulo entre as ligações O—H é de 104,5° valor próximo ao ângulo teórico do tetraedro, que é 109°28'.) Por causa desta não-linearidade, um lado da molécula apresenta uma carga negativa e o outro uma carga positiva.

Muitos compostos polares são solúveis na água, mas, geralmente, não tendem a se ionizar fortemente (por exemplo, açúcar e álcool). Alguns compostos polares, porém, reagem com a água, produzindo íons



Esta é uma representação mais precisa da reação comumente apresentada como sendo $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ (Sec. 2-1)

As ligações dos minerais que abrangem toda a gama, desde iônicas até covalentes, podem ser descritas como tendo um tanto de "caráter iônico" ou um tanto de "caráter covalente". Por exemplo, no caso do CaS, a ligação é predominantemente iônica, enquanto que a ligação no CdS apresenta caráter mais covalente. As regras geométricas de relação de raios da seção precedente só se aplicam estritamente a compostos iônicos e apresentam desvios cada vez maiores quando as ligações se tornam mais covalentes. Felizmente, as ligações na maioria dos minerais comuns são suficientemente iônicas para que as regras mantenham a sua validade e os efeitos da covalência podem ser considerados como correções de pequena monta. Em outras palavras, para responder a uma pergunta formulada há alguns parágrafos atrás, a cristalografia mineralógica pode ser realmente considerada como essencialmente um exercício de geometria sólida, mas com muitas complicações oriundas do caráter parcialmente covalente das ligações.

As ligações nos radicais do tipo SO₄ e CO₃ são principalmente covalentes e particularmente fortes, o que significa que estes grupos são estáveis e permanecem intactos

no decorrer de muitas reações químicas. Nas estruturas dos cristais, tais grupos são tão compactos que, numa primeira aproximação, eles podem ser considerados como simples unidades aniônicas. Por exemplo, a estrutura da calcita pode ser visualizada como uma estrutura de NaCl distorcida, com o Ca⁺⁺ e o CO₃⁻ íons fazendo o papel do Na⁺ e do Cl⁻.

5-4. ELETRONEGATIVIDADE

Até agora a discussão dos tipos de ligação foi inteiramente qualitativa. Notamos apenas que as ligações em alguns minerais têm um caráter parcialmente covalente, de forma que as previsões referentes a estruturas cristalinas, a partir das regras de relações de raios, não são totalmente exatas. Obviamente, seria desejável tornar o conceito quantitativo exprimir a quantidade de caráter covalente por meio de números e relacionar esses números com outras propriedades do elemento, de formas que o caráter covalente de uma determinada ligação pudesse ser previsto. Isto não foi realizado até agora, mas foram sugeridas diversas regras semi-empíricas pelas quais a quantidade de caráter covalente pode ser, pelo menos, estimada.

O mais bem sucedido destes esquemas está baseado num conceito chamado *eletronegatividade*. O sentido qualitativo geral desta palavra já é conhecido da química elementar: o cloro é um elemento eletronegativo, pois forma íons negativos em solução; o sódio é um elemento eletropositivo, pois forma íons positivos; o cobre é mais eletronegativo (ou menos eletropositivo) do que o ferro porque o Cu⁺⁺ retirará elétrons do ferro metálico. A eletronegatividade de um elemento está claramente relacionada com o seu potencial de ionização (para cations) e com a sua afinidade eletrônica (para anions), mas a correlação não é simples. Dois exemplos de conjuntos de números indicando eletronegatividade são apresentados no Apêndice IV e, sob forma abreviada, na Tabela 5-2. Um conjunto, (na coluna "Eletronegatividade") consiste em valores calculados por Pauling (1960) a partir das forças de ligação medidas pelos calores de formação, com uma gama arbitrária de valores desde 0,7 para o Cs até 4,0 para o F. O outro conjunto ("Porcentagem de caráter iônico") é baseado nas eletronegatividades calculadas por Povarennykh (1956) a partir dos potenciais de ionização e das afinidades eletrônicas; os números não representam as eletronegatividades em si, mas porcentagens do caráter iônico das ligações com o oxigênio, calculadas a partir das eletronegatividades por Smith (1963).

O Apêndice IV está ordenado alfabeticamente para facilidade de referência, mas a Tabela 5-2 está ordenada de tal forma que mostra mais claramente as relações entre os dois conjuntos de números, bem como sua relação com as propriedades químicas dos elementos. A partir dos números de Pauling, pode-se generalizar que uma ligação formada por dois quaisquer átomos da tabela é quase que puramente covalente se as eletronegatividades forem semelhantes e, preponderantemente iônica, se as eletronegatividades forem muito diferentes. Note-se, por exemplo, que a diferença de eletronegatividade para o NaCl é 2,1, para o CaS 1,5, para o CuS 0,5 e para o CS₂ 0,0, o que está de acordo com o caráter covalente crescente das ligações desta série. As porcentagens de Smith exprimem diferenças de eletronegatividade semelhantes para compostos de cada cation com o oxigênio; assim, as ligações Na—O, Ca—O, Cu—O e C—O têm um caráter iônico de 83, 79, 57, 23 %, respectivamente. Em geral, como seria de se esperar, os números de Pauling são baixos e os de Smith altos para os metais ativos da coluna esquerda da Tabela 5-2, e os números de Pauling são altos e os de Smith baixos para os não-metais da coluna direita. Como os dois conjuntos

TABELA 5-2. Lista parcial de eletronegatividades e percentagens do caráter iônico de ligações com oxigênio*

Íon	Eletro- negati- vidade	% do caráter iônico	Íon	Eletro- negati- vidade	% do caráter iônico	Íon	Eletro- negati- vidade	% do caráter iônico
Cs ⁺	0,7	89	Mn ⁺⁺	1,5	72	Si ⁴⁺	1,8	48
K ⁺	0,8	87	Zn ⁺⁺	1,7	63	C ⁴⁺	2,5	23
Na ⁺	0,9	83	Sn ⁺⁺	1,8	73	P ⁵⁺	2,1	35
Li ⁺	1,0	82	Pb ⁺⁺	1,8	72	N ⁵⁺	3,0	9
Ba ⁺⁺	0,9	84	Fe ⁺⁺	1,8	69	Se	2,4	
Ca ⁺⁺	1,0	79	Fe ³⁺	1,9	54	S	2,5	
Mg ⁺⁺	1,2	71	Ag ⁺	1,9	71	O	3,5	
Be ⁺⁺	1,5	63	Cu ⁺	1,9	71	I	2,5	
Al ³⁺	1,5	60	Cu ⁺⁺	2,0	57	Cl	3,0	
B ³⁺	2,0	43	Au ⁺	2,4	62	F	4,0	

* Dados do Apêndice IV.

de números representam duas maneiras diferentes de calcular a eletronegatividade, a concordância está longe de ser perfeita. As discrepâncias são particularmente visíveis entre os metais da parte média do sistema periódico, indicado na coluna central da Tabela 5-2; por exemplo, os números de Pauling indicariam que a ligação Sn—O é menos iônica que a ligação Zn—O, enquanto que os números de Smith indicam o contrário.

É uma regra geral, ilustrada por estes dois conjuntos de números, bem como por outros conjuntos que foram propostos como uma medida da eletronegatividade, que números podem exprimir convenientemente as propriedades químicas dos elementos nas extremidades dos períodos nas tabelas periódicas, mas quando tentamos exprimir as sutis e complicadas correlações entre metais no meio da tabela, aparecem dificuldades intransponíveis. A eletronegatividade é um conceito útil, mas no qual não podemos confiar integralmente para prever de forma correta o caráter das ligações e os números de coordenação de todos os tipos de compostos.

5-5. REGRAS GERAIS SOBRE TIPOS DE LIGAÇÕES

Os raios iônicos e as eletronegatividades do Apêndice IV permitem formular algumas regras úteis referentes a ligações químicas:

1. Para um dado cátion e dois ânions diferentes, a ligação com o ânion maior é mais covalente (MgS é mais covalente do que MgO).

2. Para um dado ânion e dois cátions diferentes, a ligação com o cátion menor é mais covalente (MgO é mais covalente do que BaO).

3. Para íons de tamanho semelhante e cargas diferentes, aquele com a carga maior forma as ligações mais covalentes (Ca—O é mais covalente do que Na—O em Na₂O).

4. Íons de metais localizados no meio dos longos períodos da tabela periódica formam ligações mais covalentes com ânions do que íons de cargas e tamanhos semelhantes mas localizados nos primeiros dois ou três grupos da tabela (CdS é mais covalente do que CaS e FeO é mais covalente do que MgO).

Estas regras apresentam muitas exceções, mas são freqüentemente úteis quando se desejam fazer previsões qualitativas sobre as estruturas dos cristais e sobre a distribuição dos elementos raros nos materiais geológicos.

Tais regras, devemos frisar mais uma vez, são baseadas num modelo tóxico das ligações de pares de elétrons, conectando íons esféricos algo deformáveis. O número de exceções a estas regras é uma medida da aproximação grosseira do modelo. É possível refinar consideravelmente as previsões calculando as energias e ângulos das ligações por meio da mecânica quântica (veja, por exemplo, Fyfe, 1964), mas, para a maioria das discussões geoquímicas, o quadro mais simples é satisfatório.

As ligações covalentes e iônicas são os únicos tipos de ligações que têm interesse para a geologia, mas um terceiro tipo merece uma breve menção. A ligação *metálica*, característica de todos os metais, é formada tipicamente em substâncias cujos átomos não têm suficientes valências de elétrons para combinar formando as estáveis camadas de 8, que são as mais comuns, seja por participação, seja por transferência. Neste caso, os elétrons podem ser visualizados como suficientemente livres para migrar de um átomo para outro e, conseqüentemente, capazes de se mover num metal sob a influência de uma diferença de potencial elétrico. Alguns dos sulfetos minerais, especialmente aqueles que apresentam brilho metálico, contêm elétrons parcialmente livres, mostrando, até um certo ponto, características de ligação metálica.

5-6. ESTRUTURAS DE SILICATOS

As estruturas cristalinas de maior interesse na geologia são também as mais complicadas — as estruturas dos compostos chamados silicatos.

Notamos inicialmente que o elemento silício é um não-metal de eletronegatividade intermediária, tem uma valência igual a 4, e um número de coordenação também igual a 4, e que, conseqüentemente, a unidade fundamental das estruturas de silicato deveria ser o ânion SiO₄⁴⁻, na qual o íon silício está rodeado por quatro íons oxigênio localizados nos vértices de um tetraedro. Esta previsão é realizada na natureza, pois o silício praticamente sempre ocorre em tetraedros de SiO₄. Alguns minerais silicosos contêm este grupo sob a forma de simples íons; por exemplo, a olivina (Mg₂SiO₄) tem uma estrutura consistindo em íons Mg⁺⁺ e SiO₄⁴⁻ que se alternam, da mesma forma que a magnetita consiste em íons alternados de Mg⁺⁺ e CO₃²⁻. Em tais compostos, o silício age como um não-metal típico e sua química estrutural não é mais complicada que a do enxofre ou do fósforo ou do carbono nos carbonatos. Mas, comparado com estes outros não-metais, o silício apresenta uma surpreendente versatilidade, pois seus compostos iônicos simples nada mais são do que os primeiros passos de uma química estrutural complexa que inclui anéis, cadeias, camadas e estruturas sólidas

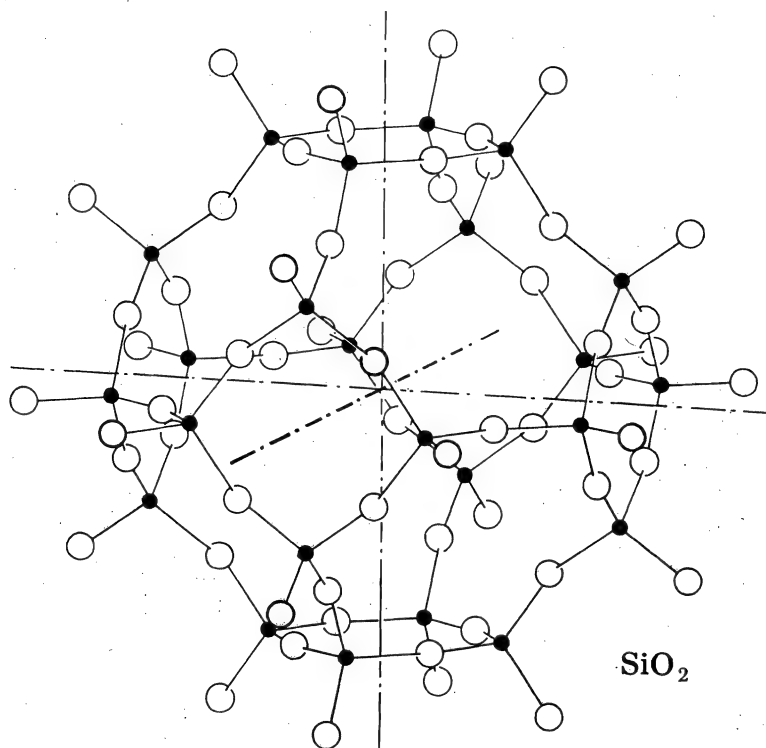


FIG. 5-10. O arranjo dos tetraedros de SiO_4 na estrutura contínua dos minerais de SiO_2 . Os círculos abertos representam O^{2-} , os círculos pequenos cheios representam Si^{4+} . Fonte: Berry e Mason, 1959, p. 466.

de grupos silício-oxigênio interligados. Por que deveria este particular não-metal formar compostos de tão grande variedade?

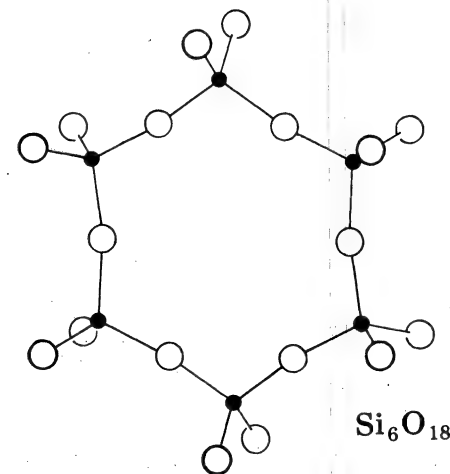
Para uma resposta, lembremos que o silício, embora sendo um não-metal, apresenta propriedades até um certo ponto intermediárias entre as dos metais e as dos não-metais. Um elemento mais metálico, como o alumínio ou o magnésio, formaria com o oxigênio uma estrutura na qual os íons metálicos e os íons oxigênio estariam ligados numa sólida estrutura tridimensional. O silício apresenta este tipo de comportamento no quartzo e nos outros minerais de sílica (tridimita, cristobalita, coesita e stishovita): aqui o silício permanece no centro do tetraedro SiO_4 , mas cada íon oxigênio está ligado com um íon silício adjacente (Fig. 5-10). Um elemento mais não-metálico, como o carbono ou o enxofre, formaria um óxido volátil consistindo em moléculas autoencapsuladas (como CO_2 ou SO_3), tendo apenas uma atração muito ligeira entre si, formando também compostos iônicos com metais em cujas estruturas o não-metal é parte de um anion compacto (como CO_3^{2-} ou SO_4^{2-}). O silício não forma óxidos voláteis, mas acompanha o comportamento dos não-metais, como vimos no último parágrafo,

aparecendo nas estruturas como as da olivina sob forma de anion simples. Assim, o comportamento do silício faz os papéis de metal e de não-metal. Ele forma não somente estruturas típicas dos extremos, mas também estruturas intermediárias nas quais ele é parte de grandes unidades silício-oxigênio que são, surpreendentemente, anions e estruturas mais ou menos contínuas. Esta dupla capacidade do silício em fazer o papel de metal ou de não-metal, ou qualquer outro intermediário, concorre para a diversidade das estruturas de silicatos.

Esta explanação é ampla em termos de propriedades químicas. Poderíamos dizer a mesma coisa numa linguagem mais "estrutural", observando que o íon Si^{4+} é de um tipo intermediário entre os menos comuns íons metálicos (Ti^{4+} e Al^{3+}) e os grandes íons não-metálicos (P^{5+} , S^{6+}). Se o íon de silício fosse menor, ele poderia polarizar mais eficientemente íons de oxigênio, deformando-os, para arranjá-los à sua volta, sob a forma de moléculas ou anions compactos autoencapsulados. Se fosse maior, sua atração pelos íons de oxigênio seria menor, de modo que o Si^{4+} e o O^{2-} seriam simplesmente unidades independentes numa estrutura tal como a de cristais de óxidos metálicos. Os tipos intermediários dão ao silício a capacidade de desempenhar qualquer função numa estrutura cristalina.

Nos silicatos, portanto, os íons de silício ocorrem sempre cercados por íons de oxigênio situados nos vértices de um tetraedro. Os grupos tetraédricos podem ser anions independentes, ou podem estar ligados entre si numa variedade de modos. A ligação significa simplesmente que as valências de alguns íons de oxigênio estão completamente preenchidas por íons adjacentes de silício, em outras palavras, que um ou mais oxigênios num dado tetraedro são também parte de tetraedros adjacentes (Figs. 5-11 e 5-12). As possíveis variedades de estrutura permitidas por estas ligações são as seguintes:

FIG. 5-11. O arranjo dos tetraedros de SiO_4 num ciclossilicato: berilo. Fonte: Berry e Mason, 1959, p. 463.



Nesosilicatos (grupos tetraédricos independentes). Tetraedros de silício-oxigênio como anions independentes; o exemplo mais familiar é a olivina.

Sorosilicatos (grupos tetraédricos múltiplos). De dois a seis tetraedros ligados entre si para formar anions independentes maiores. Um exemplo típico é a hemimorfita, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ciclosilicatos (estruturas em anéis de tetraedros ligados). O exemplo mais comum é berilo, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, com anéis consistindo de seis tetraedros (Fig. 5-11).

Inosilicatos (estruturas encadeadas). Os tetraedros ligam-se formando cadeias lineares de comprimento indefinido. Duas espécies de cadeias foram descobertas: cadeias simples com uma relação silício-oxigênio de 1 : 3, característica dos piroxênios (Fig. 5-12), e cadeias duplas ligadas em cruz, com uma relação silício-oxigênio de 4 : 11, características dos anfíbolos. As cadeias estão ligadas a outras por meio de íons metálicos.

Filosilicatos (estruturas em chapas). Três oxigênios de cada tetraedro estão ligados com tetraedros adjacentes, formando chapas espessas de extensão indefinida. Esta é, na verdade, a estrutura de cadeias duplas dos inosilicatos, estendida em duas dimensões ao invés de uma. A relação silício-oxigênio é 2 : 5. Esta estrutura é encontrada nas micas e minerais argilosos; as estruturas em chapas com um modelo hexagonal são identificadas pela perfeita clivagem da base e pelo padrão pseudo-hexagonal destes minerais (Fig. 5-13).

Tektosilicatos (estruturas em armação). Reticulados tridimensionais, com cada tetraedro compartilhando todos os seus oxigênios com os tetraedros adjacentes dando, assim, uma estrutura com uma relação silício-oxigênio de 1 : 2. Quartzo e os outros minerais silicosos são bons exemplos (Fig. 5-10). Outros minerais podem ter esta estrutura, com a condição de que alguns dos íons de silício serão substituídos por íons de valência mais baixa; a substituição mais comum é Al^{3+} no lugar de Si^{4+} , resultando uma carga negativa para o reticulado, a qual é compensada por íons metálicos positivos. Os feldspatos e zeólitos são exemplos familiares deste tipo de estrutura.

FIG. 5-12. O arranjo dos tetraedros de SiO_4 num inosilicato de cadeia única: piroxênio. Fonte: Berry e Mason, 1959, p. 464.

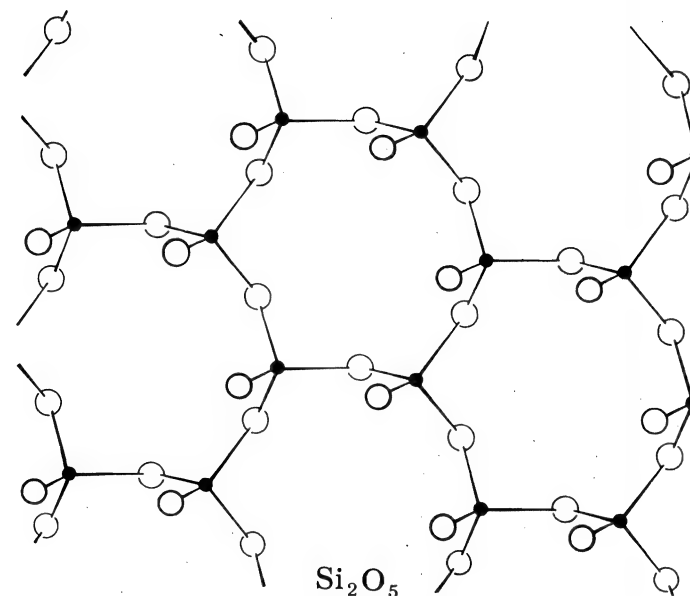
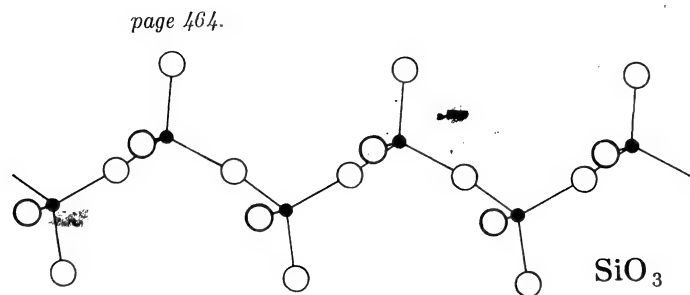


FIG. 5-13. O arranjo dos tetraedros de SiO_4 na estrutura em lâminas dos filosilicatos. Fonte: Berry e Mason, 1959, p. 465.

5-7. ISOMORFISMO

A fórmula da olivina é costumeiramente escrita $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. Isto significa que a olivina contém magnésio e ferro, que a relação entre os dois metais é variável de uma espécie para outra, mas permanecendo constante a relação entre o total de metal e o silício (em átomos ou átomos grama), e que o magnésio está normalmente presente em quantidade maior que a do ferro. Dizemos que a olivina é uma *mistura isomorfa* dos dois *membros extremos* Mg_2SiO_4 (forsterite) e Fe_2SiO_4 (faialita), significando que estes dois minerais e todas as composições intermediárias têm a mesma forma e a mesma estrutura cristalina. Um outro modo de descrever a composição variável da olivina é chamá-la uma *solução sólida* de faialita em forsterite, referindo-se a expressão ao fato de que este sólido assemelha-se a uma solução líquida que permanece homogênea quando seus componentes são variados dentro de uma certa gama de composições.

Os fundamentos geométricos da cristalografia que discutimos acima dão de imediato uma explicação simples do isomorfismo. Quando dois compostos diferem apenas num único constituinte, e quando as duas espécies de íons que fazem o papel de seus constituintes têm tamanhos semelhantes, pode-se prever que cada um deles, ou ambos, agrupar-se-iam no mesmo modelo cristalino. Assim, a faialita e a forsterite diferem apenas nos íons metálicos, e o Mg^{++} e o Fe^{++} têm aproximadamente o mesmo

raio (0,66 Å e 0,74 Å, respectivamente), de modo que a estrutura da olivina pode acomodar uma delas, ou ambas. Uma relação de isomorfismo semelhante entre magnésio e ferro é comum em outros minerais de silicato; muitos dos piroxenes [por exemplo, diopsida, $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$] e anfíbolos [por exemplo, actinoto, $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$] são exemplos familiares.

Dai não decorre que todos os pares de compostos de ferro e magnésio são isomorfos. Por exemplo, uma quantidade muito pequena de magnésio é encontrada na pirita (FeS_2) e uma quantidade muito pequena de ferro é encontrada na epsomita, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Nós poderíamos supor que a leve diferença no tamanho dos íons evitaria o isomorfismo nestes compostos, ou, alternativamente, poderíamos recordar que o ferro (situado no meio do primeiro grande período do sistema periódico) deveria formar ligações de caráter mais covalente do que o magnésio (próximo do início de um período), de modo que, a despeito da semelhança no tamanho, os íons poderiam desempenhar papéis algo diferentes nas estruturas cristalinas.

Baseados neste exemplo de compostos de ferro-magnésio, podemos estabelecer abaixo algumas afirmações gerais sobre isomorfismo:

1. Diz-se que dois compostos são isomorfos se eles tiverem a mesma, ou aproximadamente a mesma, forma cristalina.

2. O requisito geral para o isomorfismo é que os dois compostos contenham íons aproximadamente do mesmo tamanho ou, pelo menos, do mesmo tamanho relativo.

3. Um par de compostos isomorfos pode apresentar uma solução sólida; i.e., podem formar-se cristais homogêneos contendo os dois membros extremos em várias relações. Podem ser possíveis tôdas as relações entre os membros extremos, tal como eles se apresentam entre a faialita e a forsterite (solução sólida completa), ou uma solução sólida pode ser restrita a algumas porcentagens de um composto no outro (solução sólida limitada).

4. Se o isomorfismo fôr devido a tamanhos relativos semelhantes de íons e se os tamanhos absolutos forem diferentes, não será possível, em geral, uma solução sólida. Por exemplo, halita é isomorfa com a galena, pois as relações de tamanhos Na^+/Cl^- e $\text{Pb}^{2+}/\text{S}^{2-}$ são semelhantes, mas não ocorre solução sólida. Pares deste tipo são freqüentemente chamados *isotípicos*. (Há muita confusão nesta nomenclatura. Nós estamos seguindo a prática de muitos autores que utilizam isomorfismo como termo geral e consideram os isotípicos como um caso particular; outros autores utilizam isotípicos num sentido geral e restringem o isomorfismo a pares de compostos que apresentam soluções sólidas apreciáveis.)

5. O tamanho iônico é o mais importante fator determinante do isomorfismo, mas de nenhum modo o único. Entre compostos cujos íons formam ligações de caráter semelhante ao covalente o isomorfismo é mais perfeito e a solução sólida é mais completa. A estrutura da esfalerita, por exemplo, é diferente da estrutura da pirrotita, embora o Zn^{2+} e o Fe^{2+} tenham aproximadamente o mesmo tamanho, porque a ligação $\text{Zn}-\text{S}$ é mais covalente que a ligação $\text{Fe}-\text{S}$; somente é possível uma solução sólida limitada entre a esfalerita e um composto hipotético FeS com a estrutura da esfalerita.

5-8. SUBSTITUIÇÃO

Um outro modo de descrever a relação entre substâncias que formam soluções sólidas é dizer que um íon pode substituir outro na estrutura do cristal. Assim, o ferro

substitui o magnésio na estrutura da olivina ou do piroxene, mas não na estrutura da epsomita. Algumas vezes é utilizado o termo mais preciso *substituição diadótica* para especificar este tipo particular de substituição. Ou pode-se dizer no mesmo sentido que um dado íon *representa* outro, por exemplo, o magnésio representa o ferro na olivina. As possibilidades de substituição em estruturas cristalinas tornam-se particularmente importantes na geoquímica dos micro-elementos, porque muitos destes elementos substituem elementos principais em minerais comuns ao invés de formarem seus próprios minerais. O gálio, por exemplo, é um constituinte principal apenas em alguns minerais excessivamente raros, mas está sempre presente em quantidades diminutas sob a forma de substituto do alumínio em minerais como o feldspato e a mica, e sob a forma de substituição do zinco no mineral esfalerita.

Da discussão prévia de isomorfismo, conclui-se que a possibilidade de um íon substituir outro depende em grande parte do tamanho e secundariamente da eletro-negatividade (ou capacidade de polarização). É difícil ir além desta afirmação qualitativa. Empiricamente determinamos que a substituição não é comum entre elementos cujos raios iônicos diferem de mais de 15%; por exemplo, a substituição do sódio por potássio no halito é muito limitada, a despeito da semelhança química, porque seus raios iônicos são bastante diferentes (0,97 Å e 1,33 Å). Empiricamente determinamos também que a substituição é maior a altas temperaturas, presumivelmente porque a energia térmica adicionada serve para aumentar o movimento vibratório dos íons, de modo que a estrutura cristalina expande-se e torna-se mais tolerante a partículas estranhas. A maior facilidade de substituição em altas temperaturas é indicada freqüentemente pelas "texturas desomogeneizadas" formadas no resfriamento. A albita e o ortoclásio, por exemplo, formam uma série de soluções sólidas completas a temperaturas de 500 a 600°C, mas, resfriando-se, desomogeneizam-se para produzir o familiar desenvolvimento combinado da pertita e da antipertita. Uma outra generalização sobre a substituição é que algumas estruturas são mais tolerantes que outras. A substituição do alumínio pelo silício, como um exemplo, é comum nos feldspatos e nos minerais argilosos, mas desprezível no quartzo. É conveniente lembrar regras deste tipo, mas suas formas qualitativas revelam uma grande deficiência no conhecimento atual de como os vários fatores influem na substituição de um elemento por outro.

As regras de substituição omitem uma propriedade iônica que à primeira vista poderia parecer importante. Elas nada afirmam que impeça a substituição entre íons de cargas diferentes. Substituições deste tipo são, efetivamente, muito comuns. Uma ilustração familiar é a série de feldspatos plagioclásios, que são misturas dos membros extremos albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). A natureza da substituição isomórfica torna-se mais clara se escrevemos, como uma fórmula geral para o plagioclásio, $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})\text{AlSi}_2\text{O}_8$. Em outras palavras, o Na e o Ca são intercambiáveis, como se poderia esperar de seus raios iônicos (0,97 Å e 0,99 Å, respectivamente), mas com a finalidade de compensar a diferença de valências uma parte do Si deve também ser intercambiável com o Al. Note que a substituição do Si (0,42 Å) por Al (0,51 Å) é uma exceção — uma das muitas, infelizmente — à regra geral de que a substituição é limitada a pares diferindo no raio iônico por menos do que 15%. A substituição da Ga^{3+} por Zn^{2+} na esfalerita, do Li^+ por Mg^{2+} na mica e a do Ba^{2+} por K^+ no ortoclásio são outros exemplos de substituição por íons de valências diferentes. Ordinariamente esta espécie de substituição é limitada aos pares cuja diferença de valência é apenas de uma unidade; por exemplo, há uma substituição pequena de Se^{6+} por Si^{4+} , ou de Y^{3+} por Na^+ , a despeito das semelhanças no raio iônico.

A solução sólida mais frequentemente envolve este tipo de substituição de um íon por outro, em outras palavras, a mistura de um par de compostos isomorfos, mas a solução sólida pode também referir-se a outros fenômenos. Um tipo de solução sólida, chamada *solução sólida intersticial*, depende da entrada de íons estranhos nos lugares vazios de uma estrutura cristalina. É particularmente comum entre os metais, cujos cristais podem receber grandes quantidades de hidrogênio, nitrogênio, carbono e outros elementos. A cristobalita, forma da sílica em alta temperatura, tem uma estrutura aberta que pode acomodar em seus interstícios mesmo os íons relativamente grandes do sódio. Um outro fenômeno que pode ser descrito como solução sólida é a formação de uma *estrutura defeituosa*, ou *rede defeituosa*, uma estrutura cristalina na qual algumas das posições da rede estão desocupadas. A pirrotita, por exemplo, é há muito conhecida por ter um excesso de enxofre com relação à quantidade requerida pela simples fórmula FeS; isto era formalmente descrito como solução sólida de enxofre em FeS, mas uma investigação da estrutura por meio de raios X mostra que os cristais têm uma rede na qual uma parte dos íons Fe^{++} está faltando. Tem sido demonstrado que as estruturas defeituosas são responsáveis por muitas anomalias estequiométricas em fórmulas de minerais.

5-9. POLIMORFISMO

Dois compostos são *isomorfos* se eles têm estruturas cristalinas semelhantes mas fórmulas químicas diferentes, e são *polimorfos* se têm fórmulas semelhantes mas estruturas diferentes. A calcita e a aragonita, por exemplo, são polimorfos do CaCO_3 ; o quartzo, a tridimita e a cristobalita são polimorfos do SiO_2 . Se um composto é conhecido apenas em duas modificações cristalinas, ele é frequentemente chamado *dimorfo* no lugar de polimorfo; assim, a pirita é um dimorfo da marquesita.

De um ponto de vista estrutural, polimorfismo significa que os íons constituintes de uns compostos podem ser arranjados em dois ou mais modelos diferentes. Como uma primeira suposição, poderíamos prever que o polimorfismo seria encontrado em compostos cujas relações iônicas são próximas aos valores limites que separam as diferentes espécies de coordenações. Um exemplo simples é o RbCl, para o qual a relação de raio é 0,81, próxima da linha divisória entre coordenação 6 e coordenação 8 (0,73); este composto tem a estrutura do NaCl a pressões ordinárias, mas a altas pressões tem a estrutura mais compactamente disposta do que o CsCl. Um outro exemplo é a série de carbonato MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , dispostos na ordem de tamanho crescente do cátion; os compostos dos íons grandes Sr^{++} e Ba^{++} apresentam a estrutura da aragonita e os do íon pequeno Mg^{++} , a estrutura da calcita, e apenas o CaCO_3 com seu cátion de tamanho intermediário é capaz de cristalizar em qualquer das estruturas.

O polimorfismo é, contudo, muito mais complicado do que indicaria uma regra tão simples. Idealmente nós podemos referi-lo à geometria, mas os fatores que exercem influência na geometria são numerosos e inadequadamente compreendidos. A temperatura, naturalmente, é um dos tais fatores, e a pressão outro; em geral, uma estrutura particular é estável somente dentro de uma certa gama de temperatura e pressão. O enxofre rômico, por exemplo, é estável a temperaturas abaixo de 96°C , o monoclínico acima; e a temperatura de mudança, ou a *temperatura de transição*, eleva-se quando a pressão aumenta. Falando ainda em termos gerais, podemos dizer que os polimorfos de alta temperatura em estruturas mais abertas, com simetria maior do que seus equivalentes de baixa temperatura, e os polimorfos de alta pressão têm estru-

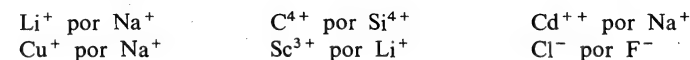
turas mais compactas com números de coordenação mais altos do que as formas de baixa pressão. Contudo, a forma na qual uma substância cristaliza-se pode ser alterada por impurezas, embora estas estejam algumas vezes presentes em quantidades muito pequenas. A forma também depende da taxa de cristalização: formas de alta temperatura algumas vezes aparecem em baixa temperatura, aparentemente porque a cristalização realizou-se tão rapidamente que o posicionamento dos íons no arranjo mais estável e mais ordenado do polimorfo de baixa temperatura foi impossível. A cristobalita, por exemplo, embora estável, apenas a temperaturas acima de 1470°C , é frequentemente encontrada incrustada em cavidades de lava que não poderia ter estado a temperaturas acima de algumas centenas de graus; isto acontece seja porque ela contém impurezas suficientes para modificar profundamente sua gama de estabilidade, seja porque cristalizou muito rapidamente.

Alguns polimorfos aparentemente não têm uma verdadeira gama de estabilidade. A marquesita, por exemplo, é instável com relação à pirita em todas as temperaturas e pressões. Tais pares são chamados *monomorfos*, contrastando com os pares *enantiomorfos*, nos quais a mudança de uma forma para outra é reversível em valores definidos de temperatura e pressão. A existência na natureza de modificações monomórficas instáveis deve ser atribuída a impurezas ou à taxa de cristalização, ou mesmo a ambas.

Assim, para o polimorfismo, como para o isomorfismo, nós possuímos um considerável conjunto de observações, que pode ser resumido em algumas regras úteis, mas qualitativas. Nós podemos fazer previsões gerais sobre quais substâncias serão isomorfos e quais compostos apresentarão polimorfismo, mas as previsões frequentemente se mostram imprecisas porque nosso conhecimento dos efeitos da temperatura, da pressão, do tipo de ligação, das impurezas e das taxas de reação está ainda muito longe de ser quantitativo.

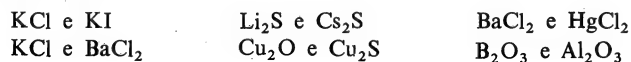
PROBLEMAS

1. Por que o íon zinco, Zn^{++} , em muitos de seus compostos apresenta coordenação tetraédrica, embora seu raio iônico seja semelhante ao de íons como Mg^{++} , que apresenta coordenação octaédrica?
2. Por que o raio do Fe^{3+} é menor que o raio do Fe^{++} ? Você esperaria, como regra geral, que os íons mais altamente carregados de um elemento multivalente teriam raios menores do que os íons de carga mais baixa? Por quê?
3. As seguintes substituições não são comuns em minerais. Inspeção cada uma para ver se sua ocorrência não frequente está de acordo com as regras gerais de substituição isomórfica.



4. Por que as texturas intercaladas (pertita e antipertita) são comuns em feldspatos alcalinos (albita e ortoclásio) e não nos feldspatos plagioclásios?
5. Um método possível de estimar a temperatura de formação de veios de sulfeto é baseado na determinação do teor de ferro da esfalerita. Supondo que o ferro estava presente em excesso nas soluções das quais a esfalerita cristalizou, seria de se esperar que o teor de ferro da esfalerita fosse maior a temperaturas altas ou baixas? Por quê?

6. Em cada um dos seguintes pares, escolha aquele no qual a ligação química teria caráter mais covalente:



7. Descreva, em termos gerais, a estrutura cristalina da diopsida, forsterita, analcita, sericita, tremolita.
8. Por que não se encontra uma variedade de minerais de carbonatos complexos com estruturas análogas às estruturas dos silicatos?
9. Se um cátion pode apresentar mais de um tipo de coordenação, seria de se esperar que a coordenação mais alta fosse encontrada em minerais formados a altas temperaturas ou a baixas temperaturas? Por quê? Um bom exemplo é o Al^{3+} , que apresenta coordenação -4 no ortoclásio, KAlSi_3O_8 , e coordenação -6 na caulinita, $\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.
10. Se um metal tem mais do que uma valência, seria de se esperar que seu número de coordenação fosse mais alto em uma valência do que na outra? Por quê?
11. Considere uma série de cátions tendo a mesma estrutura eletrônica, por exemplo, a série Na^+ , Mg^{++} , ..., Cl^{7+} . Os raios iônicos apresentam uma variação regular ao longo desta seqüência? Você pode sugerir uma razão para o padrão de variação?

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

- BERRY, L. G., e B. MASON, *Mineralogy*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1959.
- FYFE, W. S., *Geochemistry of Solids*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1964. Um tratamento sofisticado, mas escrito com clareza, sobre a natureza das ligações químicas e seu papel nas estruturas cristalinas do ponto de vista da mecânica quântica.
- GOLDSCHMIDT, V. M., *Geochemistry*, Oxford University Press, Fais Lawan, N. J., 1954. Uma grande parte dos fundamentos da moderna química dos cristais, e especialmente suas aplicações na geoquímica, baseia-se no trabalho de Goldschmidt. O Capítulo 6 deste volume póstumo dá um bom resumo dos conceitos de Goldschmidt. Note que ele fala de "polarização" de ânions por cátions no lugar de grau de ligação covalente entre eles.
- KRAUSKOPF, K. B., e A. BEISER, *Fundamentals of Physical Science*, 5.ª edição, McGraw-Hill Book Company, New York, 1966.
- MASON, B., *Principles of Geochemistry*, 3.ª ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966. Este é o livro de referência melhor resumido sobre todos os aspectos da geoquímica. O Capítulo 4 dá um excelente exame elementar da química dos cristais.
- PAULING, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3.ª ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960. São descritos métodos de determinação de raios iônicos nas págs. 511 a 519, e o desenvolvimento de uma escala de eletronegatividade nas págs. 88 a 102.
- POVARENENYKH, A. S., "O kolichestvennoi otsenke sostoyaniya khimicheskoi svyazi v mineralakh", *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 109, págs. 993-996, 1956.

SIENKO, M. J., e R. A. PLANE, *Chemistry*, 2.ª ed. McGraw-Hill Book Company, New York, 1961.

SMITH, F. G., *Physical Geochemistry*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1963. O Capítulo 2 é um excelente relato resumido do desenvolvimento dos conceitos sobre coordenação e ligação química. Inclui uma tabela completa de raios iônicos, dando eletronegatividades estimadas por Povarennykh e porcentagens do caráter iônico das ligações em óxidos e sulfetos calculadas por Smith a partir das eletronegatividades.

6 colóides

Os conceitos estruturais do capítulo anterior nos ajudarão a compreender os minerais argilosos e os processos de climatização, mas uma parte do conjunto ainda está faltando. Uma característica essencial da maioria das argilas é sua fina granulação, a qual lhes dá uma série de propriedades que nós não poderíamos prever somente com base na estrutura cristalina. Neste capítulo nós nos dispomos a estudar o comportamento da matéria quando ela está finamente subdividida, ou num estado *coloidal*. Da mesma maneira que no capítulo anterior, nós não restringiremos a discussão a minerais argilosos, mas, de preferência, olharemos para generalizações que se aplicam a colóides de todos os tipos. Posteriormente nós encontraremos outra vez os colóides em conexão com a geoquímica da sedimentação e soluções minerais.

6-1. DEFINIÇÕES

O termo “colóide” vem de um período na história da química quando se tentava uma distinção entre matéria “cristalóide” por um lado e não-cristalina, ou “colóide”, por outro — incluindo a matéria não-cristalina substâncias como cola, sabão e gelatina, as quais se dissolviam em água dando soluções viscosas, e que não podiam ser obtidas sob a forma de cristais. Provou-se ser a distinção artificial, porque muitas substâncias podiam ser preparadas em ambas as formas cristaloidal e coloidal. As características associadas aos colóides tendiam a ser simplesmente as propriedades da matéria num estado finamente dividido, e qualquer substância que pudesse ser finamente dividida deveria apresentar estas propriedades; por outro lado, muitas substâncias que se pensava serem exclusivamente coloidais mostraram possuir regularidades de estrutura interna como as dos cristais. Por isso não existe substância que seja um “colóide” no sentido original da palavra. Na química moderna o termo é usado livremente para referir-se a uma suspensão de qualquer material finamente granulado, ou a um material que pode facilmente ser colocado em suspensão. Conseqüentemente, a parte mais finamente granulada de uma amostra de argila é um colóide, e a mesma palavra pode ser utilizada para descrever o líquido obtido por agitação da argila com água.

O adjetivo “coloidal” pode ser definido mais precisamente. Uma substância é coloidal, ou está num estado coloidal, se ela consiste de partículas muito finas dispersas em outra substância. Não existe um acôrdo universal sobre quão pequenas devam ser as partículas, mas uma definição largamente usada coloca a gama de diâmetros de colóides de 10^{-3} a 10^{-6} mm (1μ a $1\text{ m}\mu$). O sistema incluindo as partículas coloidais e o meio no qual elas estão em suspensão é chamado *sistema coloidal* ou *sistema disperso*.

6-2. TIPOS DE SISTEMAS COLOIDAIIS

Técnicamente, as partículas coloidais podem ser tanto sólidas, como líquidas, ou gasosas, e o meio de dispersão, da mesma forma, pode ser qualquer um dos três estados da matéria. Em geologia nós estamos interessados quase exclusivamente em água como meio de dispersão e em sólidos como partículas dispersas. A exceção mais notável é um sistema coloidal consistindo de suspensão de água em petróleo, ou de petróleo em água; tal dispersão de um líquido em outro é chamada uma *emulsão*. Na geoquímica da atmosfera, são algumas vezes importantes dispersões de finas partículas sólidas e gotas de líquidos nos gases atmosféricos, chamadas *aerosóis*. Alguns cristais de ocorrência natural podem conter inclusões de sólido, líquido ou gás na

gama de tamanho coloidal, formando conseqüentemente sistemas com um meio de dispersão sólido, mas as propriedades coloidais de tais ocorrências têm somente pequena significação geológica.

Muitos sistemas sólido-em-líquido podem ser preparados em duas formas. Quando gelatina, por exemplo, é dissolvida em água morna, forma-se um líquido claro, transparente, o qual, por todas as aparências, é uma solução ordinária. A natureza coloidal das partículas na "solução" pode ser estabelecida por alguns dos testes descritos na próxima seção. Para descrever tal líquido, efetivamente um sistema coloidal, mas aparentando ser uma solução, pela sua transparência e fluidez, utilizamos o termo *sol*. Se o sol de gelatina for resfriado e deixado em repouso, seu caráter mudará: nós dizemos que ele "assenta", formando um sólido translúcido ou transparente, chamado *gel*. Muitos colóides, como a gelatina, podem ser obtidos tanto na forma de sol como na de gel, dependendo da concentração, métodos de preparação, e tempo de repouso. A maneira pela qual um gel se forma não está ainda completamente compreendida, mas é natural supor-se que as partículas coloidais formam uma rede de fibras ou correntes na qual a água é aprisionada.

A gelatina é um exemplo de um grande grupo de substâncias coloidais que dissolvem diretamente para formar sistemas dispersos. Os sistemas resultantes são indefinidamente estáveis, sendo que as partículas em suspensão não apresentam nenhuma tendência a se depositarem. Tais colóides, desde que a concentração seja suficientemente alta, rapidamente assentam-se em gel, e o processo de formação de gel é reversível, de modo que, se mais água for adicionada, o gel se dissolverá para formar um sol. A facilidade com que os gel formam-se e dissolvem-se juntamente com outras evidências menos diretas, sugere que as partículas destas substâncias estejam acompanhadas no sol por muita água adsorvida. Um nome apropriado para tais colóides é *hidrófilo*, que significa, em Grego, "que gosta da água".

Por outro lado, muitas substâncias não se dispersam espontaneamente, mas podem ser obtidas como colóides por meios indiretos. Se um agente redutor é adicionado a uma solução de um composto de ouro, por exemplo, o ouro metálico resultante pode não precipitar, mas pode, ao invés, permanecer em suspensão sob a forma de partículas coloidais, as quais dão à solução a cor vermelho vivo ("ouro avermelhado") em virtude da sua capacidade de dispersar a luz. Se se tenta precipitar sulfeto de arsênio borbulhando sulfeto de hidrogênio numa solução de arsênio, também aqui o sulfeto de metal muitas vezes permanece em suspensão sob a forma coloidal. Muitos outros precipitados tomam a forma de colóides se as concentrações estiverem em certas gamas, muitas vezes embarçando o analista que está tentando usar a precipitação para separar uma substância de outra. Ainda um outro método de preparar colóides é descarregando um arco elétrico sob água: tal arco entre eletrodos de platina, por exemplo, dá um sol de platina. Os colóides formados por estes meios indiretos são geralmente menos estáveis que um colóide como gelatina, depositando-se parcial ou completamente quando em repouso ou quando sob a influência de perturbações externas. Podem-se formar compostos gelatinosos com alguns dêes, mas as temperaturas e concentrações devem ser cuidadosamente controladas e o processo de gelatinização não é reversível. As partículas dêesses colóides contêm muito menos água adsorvida e os colóides são, conseqüentemente, chamados de *hidrofóbicos*, o que significa "inimigos da água".

Alguns colóides são dificilmente classificáveis como hidrofóbicos ou hidrófilos. A sílica, por exemplo, comporta-se como um colóide hidrófilo, pois a solução de sílica

diluída é indefinidamente estável e facilmente forma composto gelatinoso. Por outro lado, a sílica não se dispersa espontaneamente na água; neste aspecto ela apresenta o comportamento característico de um colóide hidrofóbico. A despeito da existência de exceções desta espécie, a diferenciação entre colóides com muita ou pouca água adsorvida é bastante útil.

6-3. PROPRIEDADES DOS COLÓIDES

As partículas coloidais encontram-se numa gama de dimensões entre as das soluções propriamente ditas (diâmetros das partículas da ordem de 10^{-7} mm) e das suspensões, cujas partículas se depositam facilmente (diâmetros das partículas maiores do que 10^{-3} mm). Quais são as propriedades características que distinguem as dispersões nesta gama intermediária de dimensões das verdadeiras soluções, de um lado, e das suspensões grosseiras, do outro?

Os colóides diferem das suspensões por sua aparente homogeneidade e por sua estabilidade. A olho nu, e mesmo visto por um microscópio comum, um colóide tem aparência completamente homogênea, enquanto que as partículas de uma suspensão são facilmente visíveis.

Quando um colóide permanece em repouso, ele geralmente não se modifica durante um período de tempo indefinido, em contraste com a rápida deposição das partículas de uma suspensão. É verdade que alguns colóides são estáveis no sentido de que suas partículas crescem lentamente ou coagulam e finalmente depositam, mas a deposição é muito mais lenta do que a de uma suspensão e pode ser retardada por muito tempo se o colóide foi cuidadosamente preparado.

A diferenciação entre colóides e soluções propriamente ditas é mais difícil, uma vez que, superficialmente, ambos têm a mesma aparência. Uma indicação da presença de partículas coloidais é a capacidade do colóide em dispersar a luz. Isto é facilmente demonstrado fazendo que um fecho luminoso atravessa um solução coloidal; o fecho apresentará uma suave incandescência no líquido, da mesma maneira que um fecho luminoso que atravessa um quarto escuro é delineado pelas dispersões de partículas de poeira, enquanto que um fecho luminoso que atravessa uma solução propriamente dita é invisível, quando observado lateralmente. Esta dispersão da luz é chamada de efeito Tyndall. Em alguns colóides, especialmente nos coloridos ou nos muito concentrados, o efeito Tyndall é tão pronunciado que o colóide apresenta opalescência — uma leitosidade aparente, ou uma diferença em cor quando examinado por meio de luz refletida e transmitida.

A capacidade das partículas coloidais em dispersar a luz pode também ser demonstrada por um microscópio disposto de tal forma que o campo é iluminado lateralmente (um "ultramicroscópio"). As partículas permanecem invisíveis, mas elas se apresentam como pontos luminosos contra um fundo escuro. Estes pontos estão em constante movimento casual (os "movimentos Brownianos"), devido ao bombardeamento molecular; as partículas são tão pequenas que as colisões das moléculas de água com seus lados não são compensadas como aconteceria se as partículas fossem maiores, empurrando as partículas primeiro numa direção e depois noutra. O estudo dos movimentos das partículas com o auxílio do ultramicroscópio forneceu muitas informações quanto ao tamanho e comportamento geral das partículas coloidais.

A grande dimensão das partículas coloidais, quando comparadas com as partículas de um solução, é também demonstrada pela difusão extremamente lenta. A difusão pode ser completamente impedida separando-se o colóide da água pura por meio de

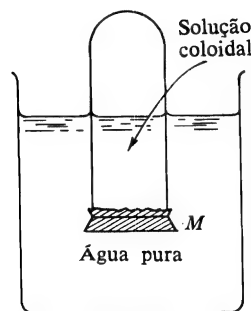


FIG. 6-1. Purificação de um sol de seus eletrólitos por diálise. O sol é colocado de um lado da membrana M, a água pura do outro. Os íons provenientes do sol passam para a água através da membrana, mas as partículas coloidais permanecem do mesmo lado.

uma membrana de borracha ou membrana coloidal: as partículas de água e de substâncias em solução atravessam a membrana sem dificuldade, mas as partículas coloidais são demasiadamente grandes para passarem através das minúsculas aberturas da membrana. Isto nos fornece uma maneira bastante conveniente de purificar um colóide, uma vez que as impurezas dissolvidas no sistema coloidal irão passar por difusão para a água pura do outro lado da membrana. Este processo é chamado *diálise* (Fig. 6-1).

Uma outra característica dos colóides é a impossibilidade de prever o seu efeito sobre a pressão de vapor, ponto de ebulição e ponto de fusão da água. Uma substância em solução diminui a pressão de vapor, abaixa o ponto de congelamento e aumenta o ponto de ebulição; os efeitos nessas propriedades seguem regras simples e bem conhecidas, dependendo da concentração e do peso molecular do soluto. Os colóides, por outro lado, afetam as propriedades do líquido de uma forma errática. Os colóides hidrofóbicos geralmente produzem efeitos muito ligeiros, enquanto que os colóides hidrófilos podem alterar profundamente o comportamento do líquido. Estas características dos colóides podem ser correlacionadas com os efeitos das partículas, uma vez que as modificações na pressão do vapor, no ponto de ebulição e no ponto de congelamento são essencialmente efeitos do número de partículas presentes. As minúsculas partículas de uma solução são muito numerosas, enquanto que as partículas maiores de um colóide são relativamente pouco numerosas, mesmo quando a concentração é alta. O comportamento errático dos colóides hidrófilos deve-se à adsorção de grandes quantidades de água pelas partículas.

Finalmente, uma característica notável dos colóides sob a forma de compostos gelatinosos é o aparecimento de faixas de difusão coloridas, os "anéis de Liesegang", quando um eletrólito se difunde num gel. Se, por exemplo, um gel contém íons cromato e se um sal de prata penetra no gel por difusão, aparecem faixas regularmente espaçadas de cromato de prata precipitado. Este fenômeno, que foi primeiramente estudado pelo químico alemão Liesegang, ainda não foi completamente esclarecido, mas, de uma forma geral, deve depender do lento movimento dos íons prata causando um empobrecimento de íons cromato em algumas partes do gel e supersaturação com cromato

de prata em outras. As faixas de difusão são muito semelhantes às faixas rítmicas encontradas na ágata e em alguns depósitos de minérios, sugerindo que a difusão no gel pode ser responsável pela origem dos padrões de cores naturais.

6-4. CARGAS ELÉTRICAS NAS PARTÍCULAS COLOIDAIS

Algumas das características mais importantes dos colóides estão relacionadas com o fato de as partículas coloidais serem eletricamente carregadas. A existência da carga é facilmente demonstrada passando-se uma corrente através de uma solução coloidal ou sol: as partículas coloidais migram em direção de um dos eletrodos e coagulam sob forma de precipitado quando sua carga é neutralizada. A direção do movimento das partículas é, evidentemente, determinada pelo sinal da carga, que é positiva para alguns colóides e negativa para outros.

Os fatos experimentais são bastante claros, mas uma explicação completamente satisfatória dos mesmos ainda não foi encontrada. A carga é principalmente devida à adsorção de íons pela partícula, e uma boa razão para a adsorção é certamente a enorme área total que as partículas expõem à solução. Mas por que um tipo de colóide tem uma carga maior que o outro? Por que um é negativo e outro positivo? Por que a intensidade e o sinal da carga dependem da natureza e da concentração dos eletrólitos na solução? — Perguntas deste tipo pertencem em grande parte ao domínio da especulação. Ao falarmos em cargas e seus efeitos, estamos lidando, na maioria das vezes, com uma grande quantidade de observações empíricas e não com uma teoria convenientemente estabelecida.

Para demonstrar a grande área externa dos colóides, basta um cálculo elementar. Se um cubo de 1 cm de lado é dividido em 8 partes iguais, sua área externa aumenta de 6 para 12 cm²; se cada fragmento é dividido por sua vez em 8 fragmentos de 2,5 mm de lado, a área aumenta para 24 cm²; se este processo de subdivisão prosseguir até que o diâmetro de cada fragmento chegue a 10⁻⁵ mm dentro da escala coloidal, a área terá aumentado para seis milhões de centímetros quadrados, ou seja, seiscentos metros quadrados. Sabemos, por outro lado, que qualquer superfície dentro de uma solução adsorverá partículas carregadas existentes nessa solução — um fenômeno semelhante ao do potencial de contato, o aparecimento de cargas opostas sempre que duas substâncias diferentes entram em contato. Se a superfície é a parede de um recipiente ou os grãos maiores de uma suspensão, a carga será demasiadamente pequena para poder ser observada. Mas as partículas de um colóide, com sua elevada relação de área por volume, adsorvem suficiente quantidade de íons para que sua carga se torne evidente.

O sinal da carga depende principalmente da natureza do colóide, mas não existe nenhuma regra que nos permita prevê-lo. Empiricamente, observou-se que os colóides de maior interesse na geologia apresentam cargas de acordo com a Tabela 6-1. Uma regra prática é que os sol de sulfeto e os sol orgânicos são negativos, enquanto que os sol de óxidos ou hidróxidos são positivos. Duas exceções que sobressaem são sílica e dióxido de magnésio, ambos formando sol negativos. Alguns íons são mais facilmente adsorvidos do que outros e, conseqüentemente, contribuem mais efetivamente para a carga do colóide; dois íons especialmente ativos são H⁺ e OH⁻. Alguns colóides, dos quais hidróxido férrico é o exemplo mais familiar, podem apresentar cargas negativas ou positivas, dependendo da solução conter um excesso de H⁺ ou OH⁻. Na natureza, os sol de óxido férrico formam-se habitualmente em meios ligeiramente

ácidos, tendo, pois, uma carga positiva, mas podem ser facilmente preparados no laboratório de forma a apresentarem carga negativa simplesmente mantendo a solução alcalina.

A carga elétrica das partículas coloidais é a principal razão pela qual elas permanecem indefinidamente dispersas. As partículas da ordem de grandeza coloidal manter-se-iam suspensas por um certo tempo por efeito dos movimentos Brownianos, mas o efeito retardador do bombardeio molecular não seria suficiente para impedir sua eventual deposição. Quando, porém, todas as partículas têm cargas de mesmo sinal sua repulsão mútua dificulta a deposição. Concluímos daí que qualquer fenômeno que neutralizasse ou diminuísse as cargas tenderia a fazer que as partículas formassem floculos. Isto é confirmado pelo fato de que muitos colóides são facilmente floculáveis simplesmente pela adição de um eletrólito.

A precipitação de colóides por eletrólitos é um fenômeno complexo para o qual não existem ainda explicações teóricas satisfatórias. Parece uma contradição o fato de ser necessária a presença de alguns eletrólitos para que os colóides se formem e se estabilizem — pois se há ausência completa de eletrólitos, as partículas coloidais não encontrariam íons para adsorver — e, por outro lado, a adição de um excesso de eletrólitos tem o efeito oposto, causando a coagulação dos colóides. Aparentemente, a consideração mais importante é a quantidade e tipo de íons presentes. Geralmente, os sol são mais estáveis em soluções eletrolíticas muito diluídas do que em soluções concentradas e são mais facilmente precipitados pela adição de algumas espécies de íons do que de outras. Existem duas regras úteis para prever o efeito dos eletrólitos: (1) os íons bivalentes e trivalentes são mais efetivos na coagulação dos colóides do que os monovalentes, e, (2) H^+ e OH^- , embora monovalentes, são especialmente eficazes como coagulantes.

Estas regras podem ser ilustradas pela seguinte experiência: um sol estável de sulfeto de arsênio é preparado borbulhando-se H_2S numa solução diluída de ácido arsenioso, H_3AsO_3 . Se adicionarmos soluções de $NaCl$ e $CaCl_2$ de mesma concentração a diversas partes do sol, o sal de cálcio será muito mais eficaz como causa da precipitação do sulfeto. Isto acontece porque as partículas do sulfeto estão carregadas negativamente, sendo pois floculadas por íons positivos e porque os íons Ca^{++} têm uma carga maior do que os íons Na^+ . Se utilizarmos como eletrólitos soluções de $NaCl$ e Na_2SO_4 , não notaremos diferença em seu poder coagulante, uma vez que o íon positivo em cada caso é o mesmo, Na^+ . Se usarmos HCl e $NaOH$, o primeiro será o melhor coagulante, pois o H^+ é atraído pelas partículas negativas do sol. Se as mesmas soluções eletrolíticas forem testadas com um sol positivo, por exemplo, $Al(OH)_3$, o $NaCl$ e o $CaCl_2$ apresentarão a mesma eficácia como precipitantes, o Na_2SO_4 será mais ativo do que o $NaCl$ e o $NaOH$ será melhor do que o HCl . Note-se que experiências deste tipo fornecem um meio para determinar o sinal de um colóide experimentalmente, sem necessidade de utilizar uma corrente elétrica.

Para termos um modelo grosseiro deste tipo de experiência, podemos imaginar (Fig. 6-2) uma partícula de sulfeto coloidal apresentando carga negativa por causa dos íons S^- adsorvidos. Os íons positivos estão presentes na solução, mas não são adsorvidos em quantidades apreciáveis. Se uma corrente contínua for passada através de um sol desta espécie, as partículas de sulfeto dirigir-se-ão para o ânodo e os íons positivos para o cátodo. Na vizinhança imediata de uma partícula coloidal, os íons positivos formam uma leve camada adjacente à camada fortemente agrupada de íons S^- (uma "camada elétrica dupla") simplesmente porque existe uma concentração de cargas negativas na partícula, mas a carga negativa efetiva não é apreciavelmente

TABELA 6-1 Sinal da carga em partículas coloidais

Hidróxidos e óxidos hidratados	
Sílica	—
Hidróxido de alumínio	+
Hidróxido férrico	Geralmente +; pode ser —
Dióxido de magnésio	—
Dióxido de titânio	+
Dióxido de zircônio	+
Dióxido de tório	+
Sulfetos	—
Carbonatos	Geralmente +
Colóides orgânicos	—

reduzida por este difuso halo positivo. Se adicionarmos, porém, um eletrólito contendo um anion bivalente, por exemplo, Ca^{++} , este íon é fortemente atraído pela partícula negativa, neutralizando parte de sua carga. Isto significa que partículas adjacentes não mais se repelirão com a mesma intensidade, possibilitando sua união e deposição. Um resultado semelhante seria obtido se adicionássemos grande quantidade de H^+ , pois este íon, da mesma forma que o Ca^{++} , é fortemente atraído pelas cargas negativas.

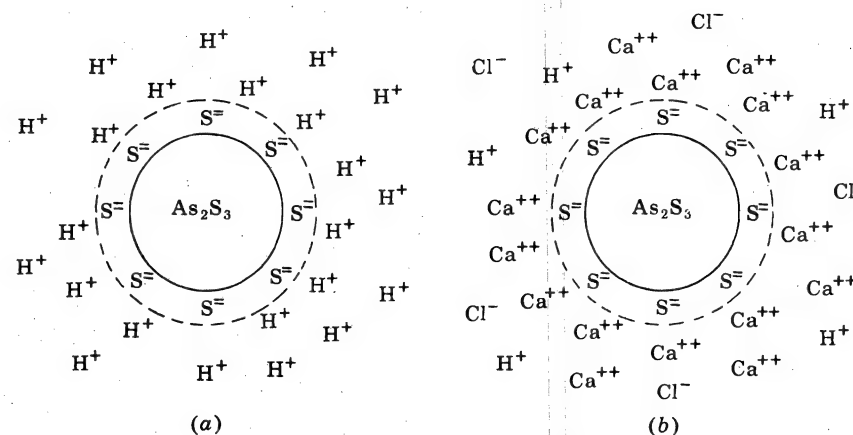


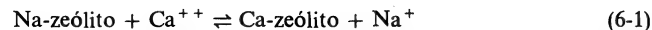
FIG. 6-2. Diagrama de uma única partícula coloidal num sol de As_2S_3 formado por borbulhamento de H_2S numa solução de H_3AsO_3 . Em (a) a partícula é vista circundada por uma camada protetora cerrada de íons S^- adsorvidos que dão à partícula uma carga negativa. A concentração de carga negativa atrai íons positivos provenientes da solução adjacente, neste caso, principalmente H^+ , que são mantidos mais dispersos numa camada exterior difusa. A combinação de cargas positivas e negativas forma a "camada elétrica dupla" em torno da partícula que, em grande parte, é responsável pela estabilidade do sol. Em (b) foi adicionada uma solução de $CaCl_2$; os íons bivalentes Ca^{++} são atraídos mais fortemente pela camada de S^- do que os de H^+ , de modo que a carga é efetivamente neutralizada e o sol flocula.

Em casos simples desta espécie, a lógica é razoavelmente clara, mas quando tentamos estendê-la para outros colóides e outros eletrólitos, encontramos muitas dificuldades e exceções. Para aplicações geológicas, as mais importantes generalizações que podemos fazer são simplesmente as seguintes: colóides diferentes podem ter cargas diferentes quanto ao sinal, muito colóides são instáveis em soluções eletrolíticas concentradas e, para um dado colóide, alguns eletrólitos têm efeito precipitador maior do que outros. Regras deste tipo fornecem possíveis explicações para a separação parcial de substâncias durante a sedimentação e durante a deposição de minérios.

6-5. TROCA IÔNICA

Os íons adsorvidos por partículas coloidais são mantidos por forças cuja intensidade varia desde o fraco até o muito forte, dependendo do tipo de colóide e do tipo de íon. Em geral, a ligação é suficientemente fraca para permitir uma fácil reposição de um íon por outro. Se um colóide com um tipo de íon adsorvido por suas partículas é colocado numa solução eletrolítica contendo íons diferentes, alguns dos íons originais libertar-se-ão, incorporando-se à solução, e alguns dos novos íons serão adsorvidos em seu lugar. Este fenômeno é chamado de *troca iônica*. Ele é também freqüentemente chamado de *troca básica*, devido à extensão do significado da palavra "base", que foi vista na Sec. 2-2. Freqüentemente lidamos com substituições de cátions, de forma que o termo *troca catiônica* também é apropriado.

A troca iônica não se limita aos colóides, mas pode ser também aplicada à substituição de um íon por outro em cristais, em superfícies ou em partículas de qualquer dimensão. O exemplo mais comum de troca iônica é o processo habitualmente usado no abrandamento da água. Se passarmos água dura contendo íons Ca^{++} sobre cristais de um zeólito (geralmente zeólito artificial) com Na^+ fazendo parte de sua estrutura cristalina, o Ca^{++} substituirá o Na^+ nos cristais e o relativamente inócuo Na^+ será adicionado à água. Quando quase todo o Na^+ foi substituído, o zeólito deve ser regenerado, o que se consegue aplicando sobre o mesmo uma solução concentrada de NaCl . A troca iônica é, então, invertida devido à alta concentração de Na^+ e os cristais tornam-se novamente zeólito de sódio. Simbolicamente, a reação pode ser considerada um equilíbrio



e o equilíbrio pode ser deslocado numa direção ou noutra, variando as concentrações relativas de Na^+ e Ca^{++} . Este é um caso particularmente claro e simples de troca iônica, mas os casos mais complicados podem ser sempre desmembrados em equilíbrios de troca deste tipo.

A permutabilidade de um íon adsorvido depende da forma como ele está ligado à partícula coloidal (ou ao cristal). Podemos relacionar diversos métodos de ligação, embora na prática raramente se possa distinguir com clareza um método de outro. As ligações mais fracas entre íons e superfícies são aquelas devidas a forças "residuais" (também chamadas forças "físicas" ou "forças de van der Waals"), forças estas provenientes de interação elétrica entre elétrons em movimento nos íons e nas superfícies; estas são as forças que provocam a adsorção de pequenas quantidades de íons dos gases ou líquidos por superfícies expostas, mesmo quando estas parecem ser completamente inertes. Um segundo tipo de ligação é aquela que provoca a formação de uma "dupla camada" elétrica em torno de uma partícula coloidal; tanto a firme camada

interna quanto a menos bem definida camada interna podem ser substituídas. Este tipo de ligação pode ser extrapolado à ligação de íons por forças de valência química — simples forças eletrostáticas conseqüentes de excessos ou deficiências de elétrons aos vértices e arestas das partículas, onde partes expostas da estrutura cristalina apresentam valências insaturadas. A ligação nas arestas de uma partícula não é muito diferente de uma substituição na própria estrutura cristalina, tipo de substituição este que aparece no abrandamento da água por zeólitos. Assim, vemos que existem várias graduações, desde íons ligeiramente mantidos junto a superfícies de maneira a serem facilmente substituídos por qualquer outro até íons que fazem parte integrante da estrutura cristalina; estes últimos são intercambiáveis em estruturas excepcionalmente abertas, como é o caso dos zeólitos, porém, mais freqüentemente, só são intercambiáveis quando se encontram nos vértices ou nas arestas de fragmentos cristalinos.

Em experiências sobre trocas iônicas, raramente é possível, ou mesmo desejável, determinar qual o tipo de ligação entre os íons e as superfícies. Habitualmente, a consideração mais importante é que certos tipos de partículas coloidais ou certas superfícies podem manter íons adsorvidos muito mais fortemente do que outras e que apresentam a capacidade de prender muito maiores quantidades de íons do que outras. Por exemplo, a maioria dos cátions são mais efetivamente removidos de soluções ao agitarmos essas soluções com montmorilonita do que com caulinita, mesmo quando ambas as argilas são adicionadas em quantidades iguais e têm aproximadamente a mesma dimensão granular.

Para um dado tipo de partícula ou superfície, diferentes íons apresentam uma larga faixa de adsorvibilidade. O comportamento dos zeólitos no abrandamento da água é um bom exemplo: o Ca^{++} é removido por Na-zeólito mesmo em soluções muito diluídas, mas a regeneração do Na-zeólito exige que o Ca-zeólito seja tratado com uma solução muito concentrada de Na^+ . Em outras palavras, o equilíbrio para a Eq. (6-1) se estabelece quando a relação $(\text{Na}^+)/(\text{Ca}^{++})$ é muito maior do que 1. Experiências deste tipo onde medimos a quantidade de um íon liberada de um adsorvente por uma determinada concentração de outro íon, fornece-nos uma medida das adsorvibilidades relativas. Infelizmente, tais experiências não conduzem à formulação de regras simples governando o comportamento dos íons em relação aos adsorventes, porque, aparentemente, a adsorção depende de um número muito grande de fatores: a natureza do adsorvente (composição química, dimensões das partículas, método de preparação, envelhecimento), a temperatura, o tipo e quantidade dos outros íons presentes na solução.

À primeira vista, podemos supor que a adsorvibilidade relativa de dois íons irá depender de propriedades tais como suas dimensões, suas cargas e sua capacidade de formar ligações covalentes, que são as mesmas propriedades que determinam seus papéis nas estruturas cristalinas. Pareceria natural, por exemplo, que (1) o menor dos dois íons estivesse preso mais firmemente à superfície do que o maior, (2) um íon polivalente estivesse mais preso do que um íon monovalente e (3) um íon cujas ligações apresentam caráter fortemente covalente fosse mais facilmente adsorvido do que um íon cujas ligações são preponderantemente iônicas. Em algumas experiências, estas previsões são cumpridas, mas as exceções são tão sérias e numerosas que estas generalizações têm pouca utilidade. A primeira, particularmente, é violada com freqüência. Poderíamos prever, por exemplo, que o Na^+ seria mais facilmente adsorvido de uma solução que seu parente maior, o K^+ , mas os resultados experimentais geralmente indicam o oposto. Na realidade, toda a série de metais alcalinos apresentam uma diminuição progressiva de adsorvibilidade do Cs^+ para o Li^+ , na maioria das experi-

ências de adsorção, o que está em contradição direta com a primeira regra enunciada. Podemos explicar esta discrepância notando que o menor destes íons, o Li^+ , é o mais fortemente hidratado e, em consequência, efetivamente maior do que Cs^+ nas soluções aquosas, mas isto introduz uma variável a mais nas experiências de adsorção. A segunda e terceira regras apresentam menos exceções flagrantes; pode-se esperar, por exemplo, que na maioria dos casos o Ba^{++} seja adsorvido preferencialmente em relação ao K^+ e o Cd^{++} em relação ao Ca^{++} .

Na geoquímica dos colóides, a troca iônica é importante por duas razões. A mais óbvia é o mecanismo fornecido para a redistribuição dos íons metálicos entre soluções e sedimentos. Assim, o alto valor da relação Na/K na água do mar pode ser facilmente explicado pela maior facilidade de adsorção do K^+ pelas argilas, matérias orgânicas e precipitados químicos; a alta concentração de metais como o cobalto e chumbo, freqüentemente encontrada nos minérios de manganês, pode ser explicada pela adsorção destes íons pelos sol de dióxido de manganês. O segundo efeito importante da troca iônica é a influência dos diversos íons sobre as propriedades da substância adsorvente. Isto é especialmente significativo nas argilas; o exemplo que mais se sobressai é a diferença entre as propriedades das argilas que contêm principalmente Na^+ adsorvido e aquelas que contêm principalmente Ca^{++} , sendo as primeiras pastosas e impermeáveis, enquanto que as últimas são granulares, facilmente trabalháveis e mais permeáveis. Para fins agrícolas, as argilas de cálcio são as mais desejáveis e é freqüente adicionar gesso para converter argilas de soda em argilas de cálcio. Para reservatórios de água, por outro lado, torna-se, às vezes, necessário transformar argilas de cálcio em argilas de soda por meio da adição de salmoura para tornar os sedimentos do fundo menos permeáveis.

A despeito da importância da adsorção e da troca iônica, nosso conhecimento destes fenômenos é ainda, em grande parte, empírico. Tantas variáveis estão envolvidas e algumas delas são tão difíceis de controlar que as experiências freqüentemente conduzem apenas a generalizações e não regras específicas. Nas discussões a seguir, freqüentemente mencionaremos adsorção e troca iônica como importantes processos geológicos, mas raramente poderemos prever quais serão seus efeitos sobre determinadas soluções.

6-6. ESTABILIDADE DOS COLÓIDES

Uma das importantes questões geológicas sobre os colóides pode ser enunciada da seguinte forma: dado um certo metal, existe um composto tal que formará facilmente um sol que pode servir como meio de transporte do metal, seja em águas superficiais, seja em águas subterrâneas? A eficiência do sol como transportador do metal dependerá de sua estabilidade, pois é óbvio que um colóide que flocula facilmente não serviria para este fim. O destino definitivo do metal dependerá das condições necessárias para provocar a floculação. Por exemplo, o ferro, no estado férrico, forma um hidróxido muito insolúvel que freqüentemente permanece disperso sob forma de um sol estável de $\text{Fe}(\text{OH})_3$; a quantidade deste sol nas correntes fluviais é maior do que no mar, uma observação que sugere (embora não prove) que o sol é floculado ao entrar em contato com os eletrólitos do mar.

Da discussão das duas últimas seções, parece que a estabilidade de um determinado colóide é dificilmente previsível. Qualquer dispersão coloidal é essencialmente instável; suas partículas são suficientemente grandes para depositarem-se sob a ação da gra-

vidade, mas são impedidas de fazê-lo, pois, adsorvendo suficientes íons, mantêm sua carga elétrica. Muitos colóides demonstram sua estabilidade ao se precipitarem gradualmente, mas alguns são suficientemente estáveis para permanecer indefinidamente em suspensão. Todo analista químico sabe como os colóides podem ser intratáveis, simplesmente pela sua tendência de permanecer em suspensão, dificultando sua filtração, a despeito dos esforços dispendidos para fazê-los precipitar. Mas para saber de antemão quais as substâncias que tenderão a formar sol e quais formarão precipitados, é algo que o analista deve aprender da experiência e não da teoria.

De uma maneira geral, os colóides se formam mais facilmente em soluções diluídas do que em concentradas. Por exemplo, se adicionarmos H_2S a um sal de mercúrio dissolvido, o precipitado de HgS permanece sob forma de sol se a concentração do mercúrio for de apenas algumas partes por milhão, mas formará um precipitado preto e pesado se a concentração for mais alta. Esta regra, no entanto, apresenta muitas exceções; uma exceção notável é o sulfato de bário, que forma um precipitado cristalino mesmo em soluções muito diluídas, mas pode ser preparado como um colóide a partir de soluções concentradas. Uma outra observação comum é que hidróxidos metálicos formam colóides mais facilmente do que sulfetos metálicos, mas esta generalização também apresenta exceções. A estabilidade de um colóide também depende dos pormenores do seu método de preparação; assim, o dióxido de manganês pode ser preparado no laboratório sob forma de colóide estável adicionando-se lentamente peróxido de hidrogênio a uma solução diluída de permanganato de potássio, mas haverá floculação a não ser que a acidez, a temperatura e a velocidade de adição de peróxido sejam mantidos dentro de limites muito estreitos. A maioria destes pré-requisitos constituem conhecimentos puramente empíricos, descobertos por tentativas. Desta forma, no estágio atual de conhecimento, é impossível prever se um determinado composto de interesse geológico formará um sol estável sob condições específicas. A única coisa que se pode fazer é simular as condições geológicas no laboratório e verificar se o composto floculará ou permanecerá disperso.

Suponhamos que temos uma amostra de um sol estável: sob quais condições ela floculará? Também neste caso são poucas as generalizações que podemos utilizar efetivamente. Notamos acima que os colóides são precipitados por eletrólitos e que alguns eletrólitos são melhores precipitantes do que outros. Esta regra, porém, está cercada de dificuldades. Para que um colóide se forme é necessária a presença, pelo menos, uma pequena quantidade de eletrólito que forneça íons adsorvíveis; conseqüentemente, só um eletrólito bastante concentrado seria um floculador eficaz e o sentido de "bastante concentrado" varia de um colóide para outro e de um eletrólito para outro. Além do mais, alguns colóides são estáveis em eletrólitos diluídos e concentrados, mas não na faixa intermediária. Por exemplo, as partículas de ouro positivamente carregadas, num sol diluído, são floculáveis pela adição de cloreto de sódio, mas se adicionarmos este sal com suficiente rapidez, as partículas permanecerão em suspensão e adquirirão cargas negativas; aparentemente isto sucede pois o Cl^- é adsorvido em quantidade suficiente não só para neutralizar as cargas positivas originais, mas também para tornar as partículas negativas. Assim mesmo, a regra que nos diz que os colóides são precipitados por eletrólitos é suficientemente válida para podermos afirmar que as partículas permanecem suspensas por mais tempo em água fresca do que em água do mar, e que a extraordinária limpidez da água em muitos lagos cristalinos é devida à rápida coagulação dos materiais em suspensão despejados nesses lagos.

O efeito do calor sobre os colóides é um problema sobre o qual não existem praticamente dados químicos, mas que tem grande interesse para os geólogos devido a sua influência sobre o possível papel desempenhado pelos colóides nas soluções hidrotérmicas. Poder-se-ia esperar que, de uma forma geral, as altas temperaturas favorecessem a floculação dos colóides, uma vez que a mais intensa agitação das partículas daria a elas maiores oportunidades de entrar em contato entre si, causando a formação de partículas maiores a custa de menores com maior rapidez (Sec. 3-4). Para muitos colóides esta generalização é válida; um artifício usado na análise química para acelerar a floculação de um precipitado parcialmente coloidal é mantê-lo, por um certo tempo, a uma temperatura próxima à da ebulição da água. Por outro lado, a melhor maneira de preparar sol de hidróxido de ferro, no laboratório, é por meio de soluções em ebulição e foi demonstrado, experimentalmente, que os sol de sulfeto de mercúrio permanecem estáveis por longos períodos a 100°C e os sol de ouro a 150°C. Até que se obtenham mais dados, as especulações sobre o comportamento dos colóides em soluções hidrotérmicas não obterão muitas indicações da físico-química.

Uma observação curiosa sobre a estabilidade dos colóides é o fato de um certo colóide poder ser muito mais estável em presença de outro do que quando sozinho. Quando adicionamos sulfeto de amônia a uma solução de cobre, forma-se imediatamente um precipitado de sulfeto de cobre; se a solução contiver traços de gelatina, o sulfeto de cobre não precipitará, estabilizando-se sob a forma de um sol. Diz-se que o sulfeto está "protegido" pela gelatina e esta é chamada de *colóide protetor*. Em geral, os colóides protetores são hidrófilos. A primeira suposição que ocorre no que se refere ao mecanismo da ação protetora é que o colóide hidrófilo simplesmente recobre as partículas do colóide hidrófobo, mantendo-as separadas, mas as experiências demonstram que as quantidades de colóide hidrófilo necessárias são tão pequenas que não seria possível obter o recobrimento de todas as partículas coloidais. Mais uma vez, somos obrigados a lidar com um fenômeno para o qual a teoria atual é inadequada, mas que, empiricamente, tem grande importância no estudo do comportamento coloidal. Geologicamente, os colóides protetores têm particular importância no estudo das águas superficiais que contêm muita matéria orgânica, pois os colóides orgânicos hidrófilos agem como protetores de materiais inorgânicos tais como hidróxido de ferro, e hidróxido de manganês, tornando estes colóides mais estáveis e, conseqüentemente, mais facilmente transportáveis. A sílica é um outro colóide protetor importante nos ambientes geológicos. Sua eficiência estabilizadora sobre os sol de ouro e sulfeto de mercúrio foi demonstrada experimentalmente; sua eficiência sobre os sol de óxidos de ferro e manganês é menos bem definida; algumas experiências indicam uma influência estabilizadora, enquanto que outras indicam uma precipitação mútua de ambos os colóides.

6-7. SÍLICA COMO SEDIMENTO QUÍMICO

Este fundamento de química coloidal nos dá uma base para examinar o complexo comportamento da sílica em meios sedimentares.

A freqüente ocorrência da sílica nos sedimentos sob forma de nódulos de formas arredondadas ou irregulares, a natureza criptocristalina ou amorfa da sílica, e a freqüente presença de faixas coloridas semelhantes aos anéis de Liesegang têm sido interpretadas como prova da importância dos fenômenos coloidais na deposição da sílica. No labo-

ratório, a capacidade da sílica em formar sol e gel estáveis é bem conhecida. As complicações aparecem devido ao fato de que as diferentes formas da sílica apresentam solubilidades muito variadas e que as modificações da sílica, partindo de uma de suas formas sólidas para soluções ou colóides e de soluções para colóides ou precipitados, são reações lentas.

A forma mais comum de sílica, o quartzo, apresenta solubilidade muito baixa a temperaturas ambientes, cerca de 10 ppm de SiO_2 . Por outro lado, o gel de sílica fresca dissolve-se lentamente dando uma concentração de equilíbrio de aproximadamente 120 ppm. Outras formas de sílica — opala, tridinita, cristobalita, calcedônia — apresentam solubilidades entre estes extremos. Estas diferentes solubilidades são mais um exemplo do mesmo fenômeno que encontramos ao considerar as solubilidades da calcita e da aragonita (Sec. 3-2), mas aqui as diferenças são muito maiores. Como acontece com o carbonato de cálcio, as solubilidades refletem diferenças de estabilidade, sendo o quartzo a forma mais estável de sílica em condições comuns e a sílica-gel o menos estável.

A sílica dissolvida existe sob forma de ácido silícico, H_4SiO_4 :



O ácido silícico apresenta analogias com o ácido carbônico, H_2CO_3 , à exceção do fato da molécula de ácido silícico conter uma molécula adicional de H_2O . Este ácido é muito mais fraco do que o ácido carbônico, tendo uma primeira constante de ionização mais de mil vezes menor:



Deveríamos concluir daí que a solubilidade da sílica não seria afetada pelo pH para valores menores que 9. Isto está em contradição com o que se encontra na literatura geológica; assume-se freqüentemente que, pelo fato de a sílica ser muito solúvel em alcali concentrado, a solubilidade decresce continuamente com o pH em toda gama de pH. Experiências de laboratório, no entanto, indicam que a solubilidade permanece constante para valores de pH inferiores a 9 (Fig. 6-3).

Pode-se facilmente preparar soluções supersaturadas de H_4SiO_4 adicionando ácido a uma solução de silicato de sódio ou resfriando uma solução de sílica-gel preparada a altas temperaturas. A partir de soluções supersaturadas, a sílica não cristaliza, mas forma um sol; no decorrer de um período de dias ou de semanas, a concentração do H_4SiO_4 dissolvido decresce gradualmente até o valor de equilíbrio e o excesso de sílica permanece em suspensão sob forma de partículas coloidais. Um sol com algumas centenas de ppm de sílica em excesso é indefinidamente estável, mas os sol mais concentrados formarão, eventualmente, um precipitado gelatinoso (em solução alcalina) ou um gel uniforme (em soluções ácidas). Como acontece com outros colóides, a coagulação é auxiliada por eletrólitos. É importante observar que *somente a sílica em forma coloidal coagula*, não sendo afetada a parte que está em solução propriamente dita.

Quando um sol de sílica é diluído, as partículas coloidais gradualmente se dissociam em moléculas de H_4SiO_4 até que se atinja a solubilidade do equilíbrio. Como a fragmentação é lenta, pode-se preparar sol com muito menos de 100 ppm de SiO_2 , sol estes que podem permanecer por períodos de vários dias ou semanas; pode-se coagular a sílica partindo destes sol diluídos pela adição de eletrólitos, mas a maior parte da sílica precipitada volta à solução, mesmo em repouso.

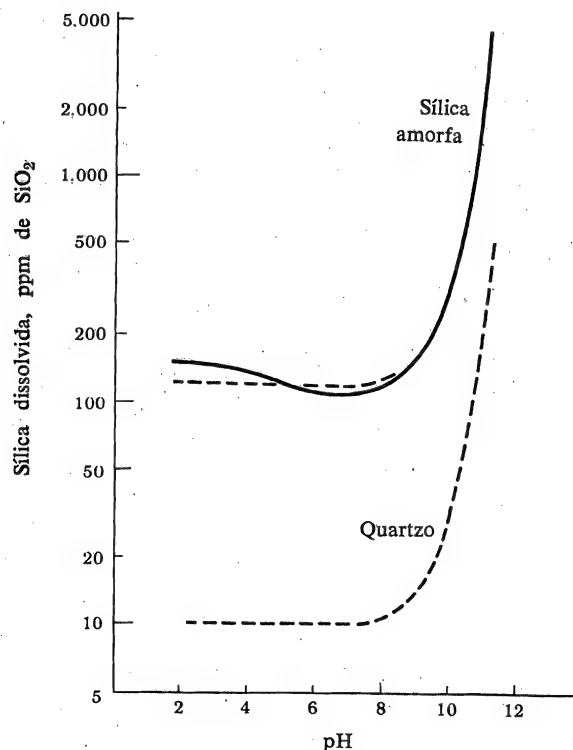


FIG. 6-3. Solubilidade da sílica a 25°C. A linha cheia indica a variação da solubilidade da sílica amorfa com o pH, como foi experimentalmente determinado. A linha tracejada superior é a curva calculada para sílica amorfa, baseada numa solubilidade, assumida como constante, de 120 ppm de SiO_2 para valores do pH abaixo de 8 e para um valor de -9,9 para o $\log K_1$ para H_4SiO_4 . A linha tracejada inferior a solubilidade calculada do quartzo, baseada na solubilidade aproximadamente conhecida de 10 ppm de SiO_2 , em soluções neutras e ácidas.

Estas observações de laboratório dão-nos uma base para compreender o comportamento da sílica na natureza. Em correntes aquáticas ou águas do solo, a concentração da sílica é, normalmente, entre 10 e 60 ppm de SiO_2 , o que é bem abaixo da solubilidade de equilíbrio para a sílica amorfa. Para explicar este valor baixo, podemos presumir que a dissolução do quartzo e dos silicatos, que forneceriam a maior parte da sílica, não produziria uma concentração tão alta como a obtida pela dissolução de sílica-gel no laboratório. A concentração também pode ser diminuída por organismos que utilizam sílica. A maioria da sílica nas águas superficiais está sob forma de solução, mas nas proximidades das fontes de água quente, parte da sílica pode se encontrar temporariamente sob forma coloidal, uma vez que a concentração na água quente original pode ser alta (acima de 350 ppm a 90°C). Na água do mar a concentração

de sílica é muito baixa, somente 1 ou 2 ppm. É freqüente supor-se que a baixa concentração resulta da coagulação da sílica coloidal pelos eletrólitos da água do mar, mas isto é impossível porque a maior parte da sílica contida no mar está em solução. A baixa concentração é mais provavelmente mantida pela atividade de organismos tais como diatomáceos e radiolárias, que utilizam sílica como material para cascas e, talvez, em parte pela precipitação de silicatos como glauconita, feldspato autigênico, clorita e illita.

A sílica sedimentária está principalmente sob a forma de calcedônia impura e a origem deste material tem sido um problema geoquímico muito debatido. Onde correntes de lava entram no mar, e onde fontes de água quente associadas a atividades vulcânicas fornecem água ao mar, a sílica pode tornar-se tão concentrada que é possível a precipitação direta de sílica-gel. Esta é uma fácil explicação para a abundância de calcedônia impura encontrada com os produtos de erupções submarinas. Mas grande parte da calcedônia impura não tem conexão óbvia com atividade vulcânica e, presumivelmente, de ter-se formado como um sedimento em contato com água do mar normal. Como isto é possível, se água do mar é aparentemente tão insaturada com sílica? Nenhuma resposta inteiramente satisfatória foi dada, mas uma possível explicação depende da atividade de organismos que armazenam sílica. Estes organismos são capazes de utilizar sílica mesmo de soluções muito diluídas, talvez protegendo-a de dissolver novamente com uma película de matéria orgânica. Se as partes duras de organismos mortos acumulam-se, é de esperar que se realize a reorganização do material-dissolução de sílica nos vértices e arestas expostos e precipitação sobre os fragmentos de conchas maiores. Este processo é, naturalmente, o mesmo do crescimento de grandes cristais à custa dos pequenos, no caso do carbonato de cálcio. Tal conversão de carcaças silicosas em calcedônia opalescente foi demonstrada pelo diatomito Monterey da Califórnia (Bramlette, 1946) e uma explicação similar é pelo menos plausível para outras calcedônias que contêm abundantes fragmentos de origem orgânica. Se ela pode ser aplicada também a calcedônias sem nenhum sinal de fragmentos fósseis é uma questão em aberto.

Para qualquer explicação que possa ser aceitável sobre a origem da sílica na calcedônia, a evidência geológica sugere que durante seu processo de formação a maioria da calcedônia passa por um estágio no qual se comporta de forma bastante coerente como um gel. A forma de nódulos de calcedônia, os fragmentos contraídos tanto em nódulos como em leitos de calcedônia, a comum aparência ligada que é tão similar aos anéis de Liesegang das experiências de laboratório, o complicado enrugamento muitas vezes observado em leitos de calcedônia, tudo sugere o comportamento de um gel.

Uma outra observação geológica comum é que a calcedônia substitui em grande extensão outros materiais rochosos, freqüentemente preservando as texturas e estruturas originais com maravilhosa fidelidade. Um exemplo importante é madeira petrificada. Grande parte da calcedônia em rochas sedimentárias é, sem dúvida, originária de substituição, formada, após a solidificação da rocha, por circulação de soluções ricas em sílica através dela. Os pormenores do processo de substituição são obscuros. Por que, por exemplo, soluções ricas em sílica substituem, em muitas rochas, primeiramente minerais com opala ou calcedônia, e em outras rochas causam um supercrescimento de quartzo cristalino em torno dos grãos de areia originais? Talvez a presença de núcleos de quartzo favoreçam a deposição de mais quartzo, ou talvez temperaturas ligeiramente maiores levem à formação de uma forma mais estável de sílica. Um outro enigma é o exato mecanismo de substituição: que tipo de

soluções são as responsáveis pela substituição em grande escala da calcita por sílica e pela substituição, quase na mesma escala, da sílica pela calcita? Podemos especular que mudanças no pH e na concentração da sílica deveriam ser os responsáveis. Uma solução levemente ácida supersaturada com sílica poderia causar a dissolução da calcita e a deposição da sílica; uma solução levemente alcalina insaturada com sílica poderia ser responsável pela mudança oposta. Mas tais afirmações são meramente suposições na ausência de demonstrações de laboratório.

6-8. MINERAIS ARGILOSOS COMO COLÓIDES

Os minerais argilosos são freqüentemente coloidais e grande parte do seu comportamento pode ser explicado com base na química dos colóides. Argila em suspensão aquosa, por exemplo, pode ser floculada pela adição de eletrólitos e é bem conhecida a capacidade de algumas argilas para a troca iônica. Não obstante, os minerais argilosos, como os colóides, têm algumas peculiaridades que devem ser observadas.

A maioria das amostras de argila é completamente, ou quase completamente, cristalina. As estruturas cristalinas de suas partículas apresentam claramente por raios X padrões de difração e freqüentemente são reveladas pelas formas geométricas dos grãos em fotomicrografias eletrônicas (ver Fig. 7-1). Para a maioria das argilas estas partículas cristalinas são lâminas planas como lâminas de mica, muito menores numa dimensão do que nas outras duas. Numa dada amostra os grãos podem ter uma enorme gama de tamanho, desde os facilmente visíveis com um microscópio óptico até aqueles cujas dimensões estão completamente dentro da gama coloidal. A maioria das partículas é freqüentemente "semicoloidal", no sentido de que sua espessura é da ordem de alguns milímetros, ao passo que suas dimensões maiores excedem o limite superior dos tamanhos coloidais.

As formas achatadas das partículas argilosas, juntamente com as peculiaridades da estrutura cristalina que estudaremos no capítulo seguinte, dão oportunidade à adsorção de íons de vários modos. Alguns íons são mantidos por ligações de valência nas arestas das lâminas, alguns nas superfícies planas; alguns se dirigem aos espaços entre as camadas da estrutura cristalina e alguns entram na própria estrutura do cristal para tomar o lugar de um de seus constituintes. Os íons, nestas diferentes posições, têm a sua permutabilidade muito variada; alguns são substituídos por outros provenientes mesmo de soluções diluídas, mas alguns são mantidos tão firmemente que a troca é pequena mesmo com soluções concentradas. A permutabilidade depende também da espécie dos íons, sendo que alguns, em virtude da carga ou do tamanho, fixam-se na estrutura argilosa melhor do que outros. Um outro fator ainda que determina a troca iônica é a espécie de mineral ou minerais argilosos presentes, pois as argilas diferem muito entre si na sua capacidade de retirar e manter íons estranhos. Os processos de troca iônica em argilas são por isso extremamente complicados e apenas parcialmente compreendidos. Este é um assunto de muita pesquisa em andamento, pois as propriedades das argilas como matéria-prima para agricultura, cerâmica, e para fins de engenharia dependem em grande parte da quantidade e natureza de seus íons adsorvidos.

A capacidade de uma argila em adsorver água é um outro determinante importante de suas propriedades. Como todos os tipos de colóides, as partículas argilosas recolhem e retêm água por suas superfícies, mas argilas diferentes apresentam enorme variação na quantidade de água adsorvida. As argilas de caulinita são relativamente

não-plásticas porque suas partículas retêm apenas um pouco de água. Uma argila de montmorilonita pura, por outro lado, comporta-se como um colóide hidrófilo, pois suas partículas adsorvem água até que a argila aumente de muitas vezes seu volume original e adquira uma consistência como a de um gel. A maioria das amostras de argila apresenta comportamento intermediário entre estes dois extremos.

Assim, nós podemos correlacionar algumas propriedades das argilas com o fato de suas partículas terem dimensões completamente ou parcialmente dentro da gama coloidal.

6-9. PROVAS GEOLÓGICAS DE COLÓIDES ANTIGOS

É simples ver-se a importância dos colóides nos processos geológicos atuais. O transporte por correntes de compostos de metais insolúveis, a precipitação de material finamente granuloso em água do mar, a adsorção de íons por argilas e matéria orgânica no solo, são apenas alguns exemplos do papel desempenhado por partículas finamente dispersas. Que provas nós temos de que os colóides afetaram também os processos geológicos no passado?

A questão é difícil porque os colóides são essencialmente instáveis. No decorrer dos tempos geológicos, é de se esperar que eles tenham floculado e talvez cristalizado, de modo que os materiais que examinamos atualmente podem apresentar pequenos sinais de sua história coloidal.

Os materiais que são amorfos ou muito finamente cristalinos, que ocorrem comumente com superfícies botríóide ou mamilar, que apresentam faixa de coloração difusa similar aos anéis de Liesegang e que consistem de compostos conhecidos por formarem rapidamente colóides em ambientes naturais ou artificiais, são freqüentemente tidos como de origem coloidal. A calcedônia impura é um bom exemplo: sua textura, suas faixas, suas superfícies arredondadas parecem-se tanto com a sílica gelatinosa produzida no laboratório que a conclusão de sua origem como uma massa de sílica gel parece natural. Existe aqui uma armadilha, porque gel artificiais contêm 90% ou mais de água, enquanto que a calcedônia impura raramente tem mais do que 5%; além disso, quando os gel artificiais são desidratados, eles perdem sua aparência gelatinosa e suas superfícies suaves e desintegram-se em materiais laminados opacos. A objeção pode não ser insuperável, porque a calcedônia impura pode, no seu processo de formação, receber sílica ao perder água, mas a seqüência completa dos acontecimentos não foi ainda reproduzida em laboratório. A limonita e o asbólito são freqüentemente tidos como solificações dos colóides, provavelmente com boa razão, embora se apresente a mesma dificuldade sobre o teor de água ao comparar os materiais naturais com precipitados artificiais de mesma composição geral. Uma origem coloidal é freqüentemente inferida mesmo para materiais que não formam prontamente gel no laboratório, particularmente calcita e siderita, quando estas substâncias ocorrem em corpos discretos com textura microcristalina e superfícies com saliências suaves. Um bom exemplo são os nódulos de septário: os fragmentos de cristal guardados nestas estruturas estranhas podem-se tornar plausíveis dentro da hipótese coloidal pela suposição de que eles representam fragmentos encolhidos produzidos pela desidratação parcial do gel ao solidificar-se.

Os mesmos cristais gerais sobre origem coloidal são também estendidos a texturas de minérios metálicos em veios hidrotermais, a despeito da falta de evidências experimentais do comportamento coloidal a altas temperaturas. Os minérios finamente

cristalinos com superfícies arredondadas nas cavidades expostas são freqüentemente citados, particularmente se apresentam faixas de diferentes composições e a hipótese de origem coloidal é algumas vezes estendida mesmo a minérios com faixas muito finas sem superfícies arredondadas. Com nossos conhecimentos atuais de química coloidal é pouco compensador debater os prós e os contras desta hipótese. A suposição de que estes minérios depositaram de soluções coloidais não está, certamente, fora de propósito, mas há pouca evidência positiva para mantê-la. A afirmação contrária, contudo, de que minérios cristalinos naturais não podem ser depositados de soluções coloidais, tem alguma justificação. É suficientemente verdadeiro que cristais naturais não se formam a partir de colóides a baixas temperaturas nos curtos períodos de tempo das experiências de laboratório, mas sobre a capacidade de tais cristais em desenvolver-se a partir de colóides em altas temperaturas no decorrer do tempo geológico nós simplesmente não temos base atual para suposições.

Comparado com outros ramos da físico-química, o estudo dos colóides está ainda num estágio primitivo, necessariamente pela enorme complexidade dos fenômenos coloidais. Foi acumulada uma quantidade de dados empíricos, mas os princípios gerais não vão muito além dos dados e estão embaraçados por qualificações e exceções. Portanto, ao examinarmos os colóides, devemos ser mais cautelosos do que usualmente somos quando tentamos efetuar extrapolações das experiências de laboratório para os processos geológicos.

PROBLEMAS

1. Por meio de quais observações ou experiências você poderia provar que um líquido vermelho contendo ouro é um sol do metal em lugar de uma verdadeira solução?
2. Descreva duas espécies de experiências pelas quais você poderia estabelecer que as partículas de um sol de ouro têm uma carga positiva.
3. O que você esperaria que acontecesse quando os sol de óxido férrico e sulfeto de arsênio fossem misturados?
4. Um método de determinação do peso molecular de uma substância em solução é medir o abaixamento do ponto de congelamento causado por uma concentração conhecida da substância dissolvida. Seria este um método viável para determinar o peso médio das partículas de um sol? Por quê?
5. Numa ilha artificial na Baía de São Francisco foi feita uma tentativa de construir um reservatório de água fresca, mas a argila constituinte da ilha era por demais porosa para que o reservatório retivesse a água. A dificuldade foi resolvida enchendo o reservatório com água do mar e mantendo-o cheio por diversos dias, após o que a água do mar foi bombeada para fora e substituída por água fresca. A água então apresentou pouca tendência de vazamento. Sugira uma explicação.
6. O que se entende por cada um dos seguintes termos?

colóide hidrófilo	diálise
emulsão	faixas de Liesegang
troca iônica	colóide protetor
7. Qual é a concentração de H_3SiO_4^- numa solução com pH 8,0 e um teor total de sílica de 100 ppm?

8. Suponha que quartzo num pH qualquer a 25°C dissolva-se na quantidade de 10ppm de SiO_2 , formando H_4SiO_4 não-ionizado. Para valores altos do pH quantidades adicionais se dissolveriam para formar H_3SiO_4^- . Utilizando a constante de ionização do ácido silícico, estabeleça uma equação exprimindo a solubilidade total em ppm como uma função do pH. Compare sua equação com a curva tracejada inferior da Fig. 6-3.
9. A água retirada de fontes em Yellowstone Park a temperaturas próximas de 100°C tem um pH acêrca de 7 e contém sílica dissolvida numa concentração de aproximadamente 350 ppm. Os orifícios das fontes quentes são freqüentemente circundados por baixos depósitos de sílica opalina (geiserita). Se uma amostra da água é colocada num recipiente fechado e mantido à temperatura ambiente, sucessivas análises, num período de semanas, apresentarão diminuição das quantidades de sílica dissolvida, mas a solução não apresentará mudança visível. Depois de vários anos, a amostra permanece ainda clara e sem coloração, e a análise fornece um valor constante de cêrca de 140 ppm de SiO_2 ; quando um sal é adicionado à água, surgem flóculos gelatinosos. Explique estas observações.
10. Estabeleça uma equação indicando o possível mecanismo da substituição de calcário por sílica de uma solução H_4SiO_4 e, utilizando constantes de equilíbrio, discuta as condições sob as quais esta substituição se realizaria.

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

- BRAMLETTE, M. N., "The Monterey formation and the origin of its siliceous rocks", *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 212, 1946. Um jornal clássico dando detalhadas evidências da conversão de diatomita em calcedônia impura opalascense.
- CARROLL, D., "Ion exchange in clays and other minerals" *Geol. Soc. America Bull.*, vol. 70, págs. 749-780, 1959. Uma excelente revisão geral.
- CHESTER, R., "Adsorption of zinc and cobalt on illite in sea water", *Nature*, vol. 206, págs. 884-886, 1965. Um exemplo de muitos trabalhos recentes sobre detalhes do comportamento da adsorção de íons específicos.
- DAVIS, S. N., "Silica in streams and ground water", *Am. Jour. Sci.*, vol. 262, págs. 870-891, 1964. Revisão de dados publicados sobre concentrações de sílica em águas naturais e relações da concentração com outras variáveis.
- HUTCHINSON, E., *Physical Chemistry*, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1962. O Capítulo 12 é uma discussão avançada da química dos colóides e superfícies.
- MOREY, G. W., R. O. FOURNIER e J. J. ROWE, "Solubility of amorphous silica at 25°C", *Jour. Geophys. Research*, vol. 69, págs. 1995-2002, 1964. Solubilidade do quartzo em água no intervalo de temperatura 25-300°C, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 26, págs. 1029-1044, 1962. Trabalho experimental detalhado sobre complicadas e curiosas relações de solubilidade de diferentes formas de sílica.
- ROBINSON, B. P., "Ion exchange and disposal radioactivity wastes a survey of literature", *U. S. Geol. Survey Water-Supply Paper* 1616, 1962. Uma recordação da teoria de adsorção, estruturas de minerais argilosos e aplicações da adsorção à destinação de detritos radioativos. Extensa bibliografia.
- SIENKO, M. J. e R. A. PLANE, *Chemistry*, 2.ª ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1961. O Capítulo 11 é um bom tratamento elementar da química dos colóides.

- SIEVER, R., "The silica budget in the sedimentary cycle", *Am. Mineralogist*, vol. 42, págs. 821-841, 1957. Uma recordação geral dos dados de solubilidade e especulações sobre o comportamento da sílica durante a sedimentação.
- SIEVER, R., K. C. BECK e R. A. BERNER. "Compositions of interstitial waters of modern sediments", *Jour. Geology*, vol. 73, págs. 39-73, 1965. Um estudo interessante de água comprimida em sedimentos modernos, descrevendo mudanças no pH, nas relações de cátions e na concentração da sílica.

7 minerais argilosos e solos

Após uma longa digressão sobre a química estrutural e a química dos colóides, retornamos neste capítulo aos produtos da climatização. O produto sólido fundamental da climatização é o material chamado solo e dentre os constituintes da maioria dos solos os principais são os minerais argilosos. Iniciamos, então, investigando a estrutura e as propriedades das argilas e prosseguimos considerando o papel que estes minerais desempenham na formação dos solos.

7-1. ESTRUTURA

Introdução

Os geólogos têm utilizado a palavra "argila" em dois sentidos: como um termo de tamanho, para referir-se a material de qualquer composição cujo tamanho médio do grão é menor que 0,004 mm (este valor varia um pouco para diferentes autores), e como um termo mineralológico, para referir-se a um grupo de minerais com uma gama de composição específica e um tipo particular de estrutura cristalográfica. Os dois significados freqüentemente se sobrepõem ou coincidem, porque a parte finamente granulada de um solo ou sedimento consiste, na maioria e em grande parte das vezes, de minerais argilosos. O segundo significado é o mais comum em literatura recente e é o único que será considerado aqui.

Os minerais argilosos são quimicamente melhor descritos como silicatos de alumínio hidratados. Esta definição simples deve ser qualificada acrescentando-se que muitas argilas contêm outros metais além do alumínio, particularmente magnésio e ferro, e que alguns tipos extremos quase não têm nenhum alumínio. Podem ser escritas tôscas fórmulas moleculares das principais argilas sob a forma $H_4Al_2Si_2O_9$ (caulim) e $HAISi_2O_6$ (montmorilonita), mas elas pouco dizem quanto ao comportamento destes minerais. Na realidade, as composições nunca são tão simples, apresentando variações na relação Si/Al, uma quantidade variável de água e, normalmente, consideráveis quantidades de magnésio, ferro, cálcio e metais alcalinos. Existe pouca correlação entre a composição e as propriedades. Duas argilas com proporções semelhantes de elementos podem apresentar grandes diferenças de plasticidade e de capacidade para troca iônica, enquanto que um outro par de minerais, de composição bastante diferente, pode apresentar propriedades muito semelhantes. A análise química por si é, obviamente, de pouca valia na compreensão das argilas; assim, consideraremos, preferencialmente, os aspectos estruturais vistos no Capítulo 5.

Os minerais argilosos têm a característica de apresentar uma granulação muito fina, de forma que os microscópios comuns não são adequados para estudar a morfologia dos cristais. Os instrumentos que forneceram a maioria das informações atualizadas sobre as argilas são as câmaras de difração de raios X e o microscópio eletrônico. Com seu auxílio, foram decifrados os padrões genéricos da estrutura argilosa, foram explicadas as aparentes anomalias de composição química e foi estabelecida uma classificação dos minerais argilosos que se encaixa satisfatoriamente com as propriedades macroscópicas observadas.

Camadas Octaédricas e Tetraédricas

Os minerais argilosos (com algumas raras exceções) são filosilicatos, isto é, silicatos apresentando estrutura laminar contínua como as micas. Isto poderia ser antecipado

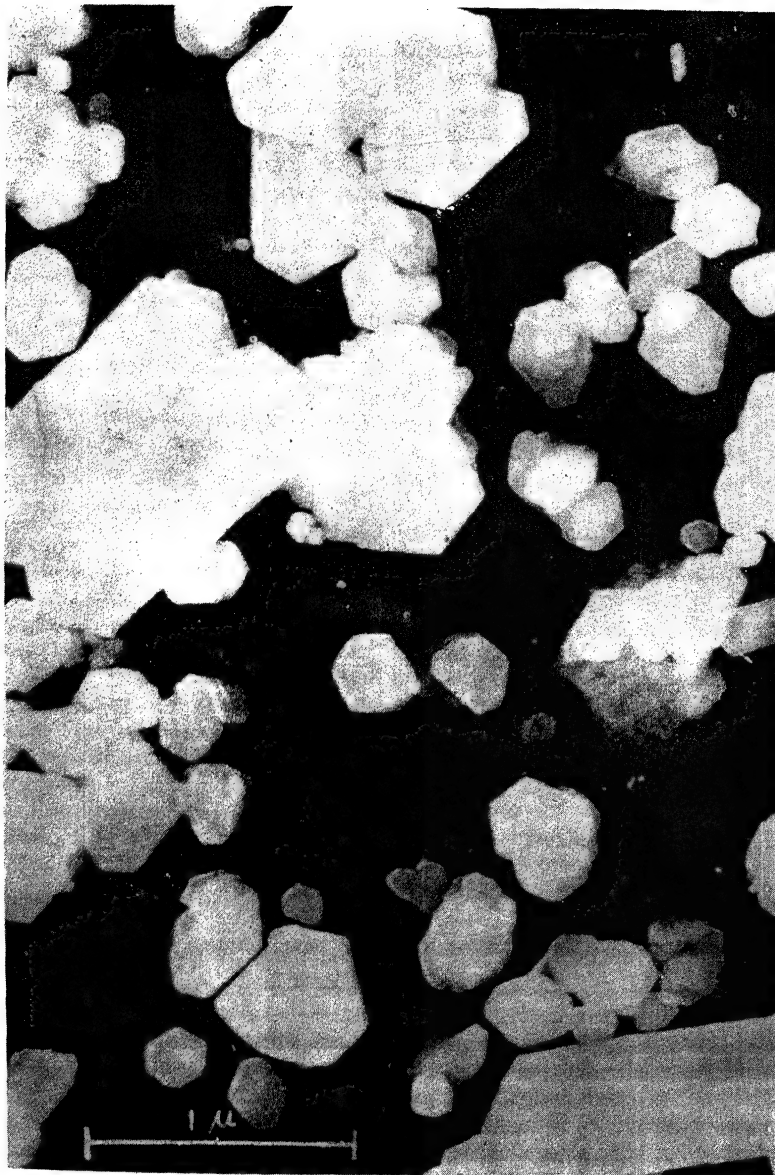


FIG. 7-1. Fotomicrografia eletrônica de caulinita. Notam-se as formas hexagonais de alguns grãos. O aumento é de cerca de 36.000 vezes; a linha representa um comprimento de 1μ , 0,001 mm. Fonte: Grim, 1953, p. 111.

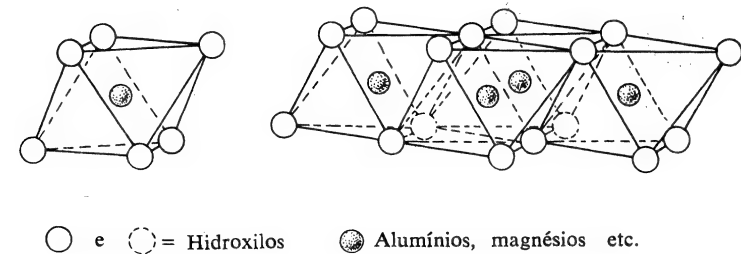


FIG. 7-2. Diagrama da lâmina octaédrica, ou da lâmina de gibsita, de estruturas filossilicatos. (O diagrama à esquerda indica uma única unidade octaédrica.) Quando Al^{3+} ocupa o centro do octaedro, apenas dois terços das possíveis posições são preenchidos; quando Mg^{++} ocupa estas posições todos os vazios ficam preenchidos. Fonte: Grim, 1953, p. 43.

da forma escamosa das partículas argilosas; a semelhança com as micas é acentuada pela forma hexagonal frequentemente assumida pelas escamas de algumas argilas (Fig. 7-1). Tanto as micas como as argilas têm uma estrutura característica consistindo de camadas alternadas de dois tipos. Uma camada consiste de íons Al^{3+} , O^- e OH^- ; os íons negativos formam octaedros em torno do Al^{3+} , sendo a quantidade relativa de O^- e OH^- ajustada de forma a satisfazer as valências de toda a estrutura; os O^- e OH^- são compartilhados por octaedros adjacentes de maneira que a estrutura é contínua em duas dimensões (Fig. 7-2). Este arranjo em si, não como parte de uma estrutura argilosa, é idêntico à estrutura da gibsita $[Al_2(OH)_6]$; é frequentemente chamado como "lâmina de gibsita" ou "lâmina octaédrica" da estrutura argilosa. A segunda espécie de lâmina é constituída de Si^{4+} , O^- e OH^- ; cada íon Si^{4+} está no centro de um tetraedro de íons oxigênio; todos os tetraedros estão voltados para a mesma direção e os oxigênios de suas bases estão ligados de modo a formar anéis hexagonais (Fig. 7-3). Esta lâmina é a "lâmina de sílica", ou a "lâmina tetraédrica", da estrutura argilosa. A estrutura argilosa completa (ou estrutura da mica) consiste em uma das muitas combinações possíveis das lâminas octaédricas e tetraédricas. A combinação mais simples, a estrutura laminar da caulinita, está indicada na Fig. 7-4: uma única lâmina octaédrica está ligada a uma única lâmina tetraédrica compartilhando alguns dos íons oxigênio. A dupla camada estende-se indefinidamente em duas dimensões, e o cristal argiloso é constituído de uma sucessão destas camadas, uma sobre a outra.

As representações em forma de diagrama nas Figs. 7-2 a 7-4 apresentam corretamente a geometria, mas dão uma falsa idéia dos tamanhos iônicos. As grandes unidades da estrutura são, naturalmente, o O^- e o OH^- ; estes têm tamanhos quase idênticos (raio 1,40 Å), pois o tamanho do próton adicionado no OH^- é desprezível. Estes grandes íons deveriam ser imaginados como em contato ou próximos disto, envolvendo os cátions menores. Somente quatro podem ser colocados em torno do pequeno íon Si^{4+} (0,42 Å), mas seis podem ser dispostos em torno do íon maior Al^{3+} (0,51 Å).

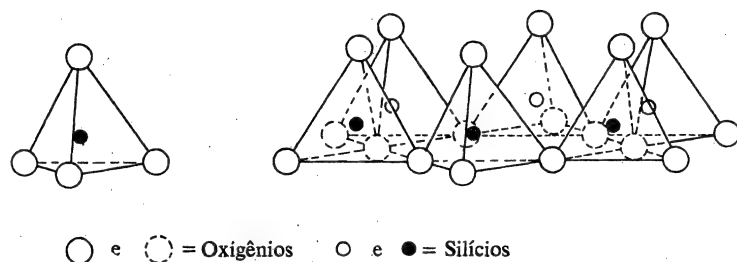


FIG. 7-3. Diagrama da lâmina tetraédrica, ou lâmina de sílica, de estruturas de filossilicatos. (O diagrama à esquerda é uma única unidade tetraédrica.) Fonte: Grim, 1954, p. 44.

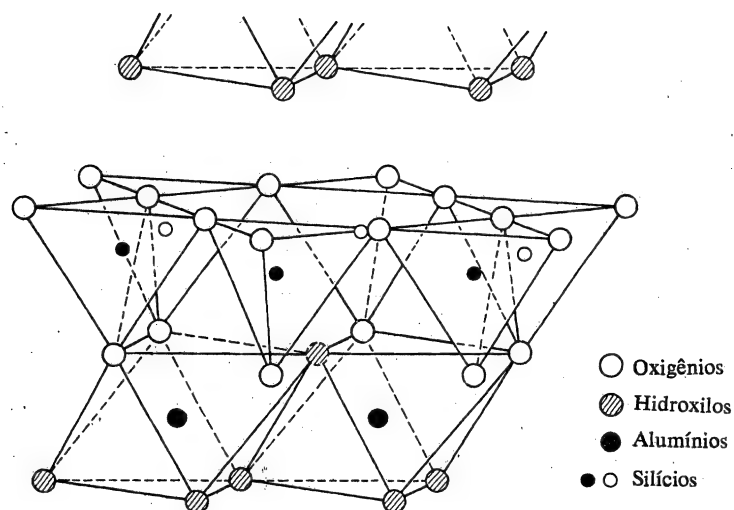


FIG. 7-4. Diagrama da estrutura da caulinita. Fonte: Grim, 1953, p. 46.

Caulinita e Montmorilonita

Um outro modo pelo qual as lâminas octaédrica e tetraédrica podem ligar-se mutuamente está apresentado na Fig. 7-5. Neste caso, na montmorilonita, uma lâmina octaédrica está intercalada entre duas lâminas tetraédricas, de modo que a relação teórica Si/Al é o dobro da relação no caulim. Um modo conveniente de resumir as

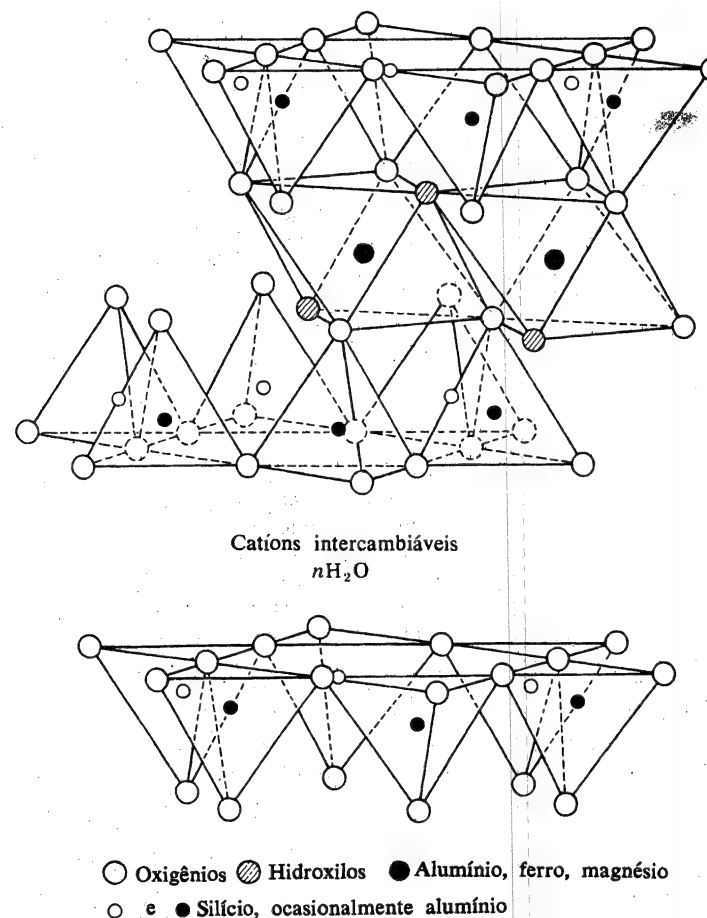


FIG. 7-5. Diagrama da estrutura da montmorilonita. Fonte: Grim, 1953, p. 56.

diferenças entre as estruturas da caulinita e da montmorilonita é simplesmente tabular os números de íons nos diferentes níveis de uma unidade da estrutura:

Caulinita	Montmorilonita
$6O^{=}$	$6O^{=}$
$4Si^{4+}$	$4Si^{4+}$
$4O^{=} + 2OH^{-}$	$4O^{=} + 2OH^{-}$
$4Al^{3+}$	$4Al^{3+}$
$6OH^{-}$	$4O^{=} + 2OH^{-}$
	$4Si^{4+}$
	$6O^{=}$

Nesta representação, as camadas chamadas por $4O^- + 2OH^-$ são comuns às lâminas octaédricas e tetraédricas. Uma argila do tipo caulim é freqüentemente referida como tendo uma estrutura de duas camadas (uma lâmina de gibsita e uma lâmina de sílica), enquanto que uma argila do tipo montmorilonítico é indicada como tendo uma estrutura de três camadas. Outras combinações de lâminas são possíveis, mas estas duas são as mais comuns.

A fórmula convencional da caulinita, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, é claramente uma condensação do arranjo de camadas que acabamos de descrever. A fórmula convencional da montmorilonita é $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$; desde que sempre temos a presença de água adsorvida, uma fórmula mais correta seria $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4 \cdot nH_2O$.

As sucessivas camadas da estrutura argilosa estão empilhadas umas sobre as outras. As diferenças na geometria do empilhamento criam argilas com propriedades diferentes; assim, os minerais argilosos hidrotérmicos diquita e nacrita têm a mesma estrutura bilaminar da caulinita, mas diferem na posição de uma camada em relação à próxima. Qualquer que seja o arranjo, a distância dos íons O^- ou OH^- de uma camada aos O^- ou OH^- da próxima é maior do que a distância entre ânions de uma mesma camada, de forma que o mineral se cliva mais facilmente ao longo das camadas do que no sentido perpendicular às mesmas. Isto, evidentemente, se reflete na clivagem macroscópica (001) dos minerais argilosos e das micas. As camadas sucessivas são mais facilmente separadas na estrutura montmorilonítica do que na estrutura caulinitica, sendo esta diferença correlacionada com o fato de que, nas camadas adjacentes de caulinita, os íons O^- faceiam íons OH^- da próxima, enquanto que na montmorilonita os O^- de uma camada sempre faceiam os O^- da outra. Exprime-se freqüentemente esta diferença dizendo que a estrutura da caulinita é assimétrica (gibsita-sílica, gibsita-sílica, ...) e a estrutura montmorilonítica é simétrica (sílica-gibsita-sílica, sílica-gibsita-sílica, ...). A atração do O^- pelo OH^- é muito maior do que a do O^- por outros íons O^- ; podemos imaginar que os H^+ do OH^- são compartilhados entre os O^- de camadas adjacentes de caulinita (formando uma "ligação de hidrogênio"), ligando assim as camadas. Muitas das diferenças entre propriedades macroscópicas dos dois tipos de argila podem ser consideradas resultantes à maior facilidade com que as camadas da estrutura simétrica se separam uma da outra.

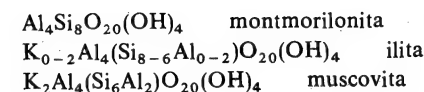
Substituições Isomórficas

Teóricamente, poder-se-ia esperar uma grande quantidade de substituições isomórficas nas estruturas dos minerais argilosos, pois o Si^{4+} e o Al^{3+} seriam aparentemente substituíveis por muitos outros íons com números de coordenação 4 e 6. Isto freqüentemente acontece nas argilas montmoriloníticas, mas não nas cauliniticas. Esta diferença na quantidade de substituição isomórfica é uma outra importante diferença entre os dois tipos de estruturas: a caulinita apresenta *sempre* uma composição próxima à da fórmula ideal, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, mas a montmorilonítica *nunca* tem a fórmula ideal $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ devido às extensas substituições. A substituição mais comum nas lâminas tetraédricas da montmorilonita é Al^{3+} por Si^{4+} , sendo a quantidade de substituição limitada a aproximadamente 15%. Nas lâminas octaédricas é possível uma variedade muito maior de substituições e a quantidade pode variar entre muito pouco até 100%; as substituições mais comuns são Mg^{++} e Fe^{3+} e as mais raras são Zn^{++} , Ni^{++} , Li^+ e Cr^{3+} . Uma fórmula mais realística para a montmorilonita seria $(Al, Mg, Fe^{3+})_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$.

A substituição de Al^{3+} por Si^{4+} e de Mg^{++} por Al^{3+} acarreta uma deficiência de cargas positivas nas camadas montmoriloníticas. A deficiência pode ser compensada de várias maneiras: substituição de O^- por OH^- , introdução de um excesso de cátions na camada octaédrica (o Al^{3+} na estrutura ideal preenche apenas dois terços das posições disponíveis), adsorção de cátions pelas superfícies das camadas individuais. Parte da compensação é sempre obtida pela última destas maneiras, de forma que uma característica constante das argilas montmoriloníticas é a presença de abundantes íons adsorvidos. Esses íons não estão fortemente ligados à estrutura argilosa e são facilmente substituíveis por outros, o que significa que as argilas montmoriloníticas apresentam a característica típica de uma alta capacidade de trocas iônicas.

Ilita e Muscovita

Um dos íons mais firmemente seguros pela montmorilonita é o potássio, K^+ , um íon grande cujo tamanho permite encaixar-se firmemente entre camadas da estrutura argilosa. As argilas que apresentam uma deficiência de cargas positivas devida principalmente à substituição nas camadas tetraédricas (portanto próximas à superfície das camadas) agarram o K^+ de maneira particularmente forte, de forma que só uma parte deste é substituível por outros íons. Estas argilas, com camadas sucessivas prêsas entre si por íons K^+ , apresentam propriedades diferentes da montmorilonita e são chamadas *ilitas*. (O termo *hidrômica*, freqüentemente encontrado na literatura européia, é praticamente um sinônimo.) A estrutura da ilita é uma forma transitória para a da muscovita, na qual a quantidade de K^+ é maior e está em relação constante com as quantidades de Si e Al. A diferença de estrutura entre montmorilonita, ilita e muscovita pode ser simbolizada pelas fórmulas ideais



O termo "ilita" é, pois, menos o nome de um mineral definido do que o nome de um grupo de substâncias com composições intermediárias entre montmorilonita e muscovita. Trabalhos recentes sugerem, de fato, que a assim chamada ilita nada mais é do que uma mistura mecânica de granulação fina de montmorilonita e muscovita, ou então uma argila contendo camadas alternadas de estrutura montmorilonítica e estrutura muscovítica. O termo é, no entanto, conveniente como um termo genérico para designar materiais argilosos com menor teor de potássio do que o correspondente à fórmula da mica.

7-2. CLASSIFICAÇÃO DOS MINERAIS ARGILOSOS

As idéias estruturais da última seção proporcionam uma boa base para classificação teórica e as estruturas estão suficientemente bem correlacionadas com as propriedades macroscópicas a fim de tornar a classificação geralmente útil.

Dividimos inicialmente as argilas entre tipos bilaminares e trilaminares: aquelas (como o caulim) cujas camadas consistem de uma lâmina tetraédrica e uma octaédrica, e aquelas (como a montmorilonita e a ilita) cujas camadas têm uma lâmina octaédrica entre duas lâminas tetraédricas. De uma maneira geral, as argilas cauliniticas têm suas camadas mais firmemente prêsas e permitem menos substituição de Al e Si por

outros íons. Estas diferenças estruturais se refletem numa menor capacidade para trocas iônicas das argilas cauliniticas e uma menor plasticidade devida à menor capacidade de adsorver água.

As argilas bilaminares são, por sua vez, classificadas de acordo com o grau de preenchimento das posições octaédricas na camada gibbsitica. No grupo caulinitico dos minerais, o Al^{3+} preenche apenas dois terços das posições disponíveis (daí estas serem chamadas argilas "dioctaédricas"); no grupo serpentínico (ou septeclorítico), o Mg^{++} e outros cátions preenchem todas as posições disponíveis (três por cada meia célula unitária, daí argilas "trioctaédricas"). O grupo caulinitico é dividido de acordo com a maneira como as camadas sucessivas estão empilhadas, em caulinita (de longe, o material mais comum deste grupo), diquita, nacrita e haloisita.

Entre as argilas trilaminares, a subdivisão é baseada na facilidade com que as camadas são separadas uma da outra. Estruturalmente, isto significa distinguir argilas com camadas presas pela atração do K^+ por cargas fortemente negativas nas lâminas tetraédricas (ilita e muscovita) das argilas com cargas negativas mais difusas originárias da lâmina central octaédrica e apresentando, conseqüentemente, a tendência menos pronunciada de as camadas sucessivas estarem fortemente amarradas por cátions (montmorilonita). Estas últimas são freqüentemente descritas como argilas "de rede expandida" pois suas camadas são facilmente separáveis por água adsorvida, enquanto que a ilita é argila "de rede não-expandida". Megascópicamente, a diferença aparece na facilidade da montmorilonita em inchar quando colocada na água (e outros líquidos polares) e em sua grande capacidade de troca iônica. As variedades da montmorilonita podem ser distinguidas por sua composição; membros extremos com quase completa substituição do Al por outros íons na lâmina octaédrica têm nomes especiais: nontronita (Fe^{3+}), saponita (Mg), sauconita (Zn), hectorita (Li). Um mineral correlato é a vermicolite, uma argila trilaminar com todas as posições octaédricas ocupadas por Mg^{++} e Fe^{++} , e com maior teor de substituição de Al por Si do que é comum na montmorilonita.

Numa classificação genérica, vários outros minerais hidrossilicosos produzidos por climatização ou, pelo menos, por processos próximo-superficiais, podem ser agrupados com os minerais argilosos. Especialmente importantes são os minerais cloríticos, minerais cuja estrutura consiste em lâminas semelhantes à mica [com a composição $(Mg, Fe)_6(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$] alternando com lâminas de estrutura brucítica [composição $(Mg, Al)_6(OH)_{12}$]. Uma outra maneira de considerar esta estrutura é encará-la como semelhante à da ilita, com as camadas sucessivas ligadas por íons $(Mg, Al)(OH)^+$ em lugar de íons K^+ . A glauconita é uma variedade de ilita, com considerável substituição do Al da camada octaédrica por Fe^{3+} e do K^+ interlaminar por Ca^{++} e Na^+ . Um outro grupo de silicatos hidratados é chamado pelos nomes paligorskita, magnesita e atapulgita; suas estruturas não são completamente conhecidas, mas são provavelmente baseadas em cadeias duplas de silício-oxigênio, como aquelas na estrutura dos anfíbios e não das lâminas do tipo mica. A natureza fibrosa destes minerais é uma conseqüência da sua estrutura encadeada.

Uma outra complexidade estrutural é apresentada pelos minerais argilosos cujos cristais consistem em camadas alternadas de espécies diferentes, as argilas de camadas mistas. A interlaminação pode ser de acordo com uma sequência regular — tantas camadas de uma espécie, tantas de outra — ou pode ser completamente casual. Os minerais cloríticos podem ser considerados estruturas de camadas mistas com uma alternância regular de camadas de mica e camadas de brucita, e algumas ilitas são uma estrutura de camadas mistas de mica e montmorilonita.

Finalmente, devemos mencionar as argilas que apresentam aparência amorfa, mesmo quando examinadas com o raio X, argilas essas que recebem o nome geral de alofanas. Mesmo nestas argilas existe, provavelmente, alguma ordenação de Al e O em modelos octaédricos e de Si e O em modelos tetraédricos, mas as unidades são tão pequenas e tão mal orientadas com relação de uma para outra que não se pode obter reflexões de raios X.

7.3. RELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES

Ao discutir as propriedades coloidais das argilas, no último Capítulo, e detalhes de estrutura, neste, tivemos ocasião de assinalar alguns dos principais efeitos da estrutura cristalina nas propriedades megascópicas. Basta, então, resumir as discussões precedentes.

As propriedades das argilas, em geral, dependem da pequena dimensão de seus grãos. Na maioria das amostras de argila, as partículas têm dimensões, total ou parcialmente, dentro da gama coloidal, o que significa que elas permanecem em suspensão na água por períodos relativamente longos, que elas podem ser floculadas por eletrólitos, que elas podem adsorver íons da solução, e que os íons adsorvidos pode ser substituídos por outros, quando a concentração da solução se modifica. Também, por causa da sua pequena dimensão, as partículas argilosas têm a capacidade de adsorver água e materiais orgânicos, tornando-se assim plásticas, o que significa, em outras palavras, que permanecem coerentes e capazes de serem moldadas quando úmidas. Estas propriedades, embora inerentes até um certo grau a todas as argilas, diferem profundamente de um mineral argiloso para outro.

Os minerais do grupo caulinitico apresentam menor capacidade de adsorver íons e água do que outras argilas porque as camadas na estrutura são mantidas coesas pela posição de O^- e OH^- e por existir pouca possibilidade de substituição de Al^{3+} e Si^{4+} por outros cátions. A montmorilonita, cujas camadas são mais facilmente separáveis e apresentam alto teor de substituições, contém muitos íons adsorvidos e tem alta capacidade de adsorção de água. Conseqüentemente, a montmorilonita é muito mais plástica do que a caulinita; sua plasticidade depende, até certo grau, do tipo de íons adsorvidos, sendo maior para as montmorilonitas de sódio e de hidrogênio do que para as de cálcio. O extenso uso das argilas montmoriloníticas em lamas de perfuração e em filtros para a remoção de íons indesejáveis e pigmentos orgânicos da água e de outros líquidos depende essencialmente de sua capacidade de adsorção. As argilas iliticas e cloríticas, cujas camadas estruturais estão parcialmente seguras por cátions não-intercambiáveis, apresentam plasticidade e capacidade de troca iônica intermediárias. A vermicolite pode ter uma capacidade de adsorção de íons tão grande como a montmorilonita, mas sua capacidade de inchar devido à adsorção de água é muito mais limitada.

A maioria das argilas na natureza são misturas de dois ou mais minerais argilosos e suas propriedades são, conseqüentemente, intermediárias entre os extremos. No entanto, é surpreendente como as propriedades de uma determinada argila podem ser influenciadas por um componente menor; particularmente, uma pequena porcentagem de montmorilonita numa argila pode modificar radicalmente sua plasticidade. Esta capacidade de certas argilas em modificar as propriedades das misturas torna difícil prever o comportamento de uma determinada amostra apenas pelo exame de sua composição. A maioria dos nossos conhecimentos sobre o comportamento das argilas,

principalmente misturas de diversos minerais argilosos, permanecem empíricos. As propriedades mais óbvias podem ser correlacionadas às estruturas cristalinas, mas uma correlação mais minuciosa não foi ainda possível de ser conseguida.

7-4. FORMAÇÃO DOS MINERAIS ARGILOSOS

Os minerais argilosos são formados por alterações de silicatos de alumínio, seja por climatização, seja por processos hidrotérmicos de baixas temperaturas. Isto é óbvio a partir das relações geológicas, mas os pormenores do processo de alteração permanecem obscuros. Como a estrutura encadeada de um anfíbólio ou a estrutura tridimensional de um feldspato converte-se nas lâminas hexagonais de um mineral argiloso? É uma modificação progressiva da estrutura preexistente ou será que os grupos hidratados $Al-O$ e $Si-O$ separam-se da estrutura e depois recombinam em argilas? Se a segunda alternativa é possível, podem as argilas se precipitar de uma solução — digamos por reação entre sílica dissolvida e alumina coloidal nos lagos ou no mar? Estas são algumas das maiores incógnitas sobre os minerais argilosos que ainda permanecem por responder.

Uma abordagem óbvia destas questões é através de experiências de laboratório. Como frequentemente acontece na geoquímica, experiências executadas a baixas temperaturas sob condições tão semelhantes quanto possíveis às da natureza fornecem resultados insatisfatórios, pois as reações são muito lentas. Reações semelhantes às da climatização podem ser feitas no laboratório a altas temperaturas, mas resultados obtidos a altas temperaturas são sempre algo suspeitos, pois o caráter de uma reação pode ser modificado se a temperatura sofrer uma alteração de algumas centenas de graus. O melhor que podemos fazer é combinar os resultados obtidos a altas temperaturas com os obtidos a baixas temperaturas, utilizando ainda os fatos obtidos de observações geológicas como uma verificação do resultado extrapolado.

Experiências qualitativas a altas temperaturas demonstraram há muito tempo que feldspato fechado em recipientes com água e aquecido a temperatura de algumas centenas de graus formará mica e vários minerais argilosos. A natureza do produto depende da temperatura, da quantidade de água e da presença de outros aditivos tais como HCl e cloretos ou óxidos metálicos. A caulinita se formará a temperaturas abaixo de $350^{\circ}C$, com ou sem HCl , desde que os compostos metálicos estejam ausentes ou seu teor seja muito baixo; a muscovita aparecerá a altas temperaturas e altas proporções de KCl sobre HCl ; a montmorilonita é favorecida por óxidos ou cloretos de sódio e dos metais alcalino-terrosos. Pode-se produzir muscovita e argilas também sob condições semelhantes se usarmos óxidos em lugar de feldspato como ponto de partida. Estes resultados confirmam, de maneira geral, o que poderia ser esperado da estrutura e da composição dos filosilicatos.

Recentemente, foram obtidos refinamentos destes dados qualitativos pelas experiências executadas por Hemley e seus colegas (1964). Em lugar de determinar a pressão do vapor d'água pela quantidade de H_2O inicialmente introduzida no recipiente fechado, estes pesquisadores ligaram o interior do recipiente a uma fonte externa de vapor d'água, o que permitiu um perfeito controle da pressão durante todo o decorrer da experiência. As quantidades de HCl e de sais de metais alcalinos foram sistematicamente modificadas e a natureza dos produtos foi modificada em diversas temperaturas. Como exemplo, a Fig. 7-6 mostra os produtos obtidos a partir do sistema

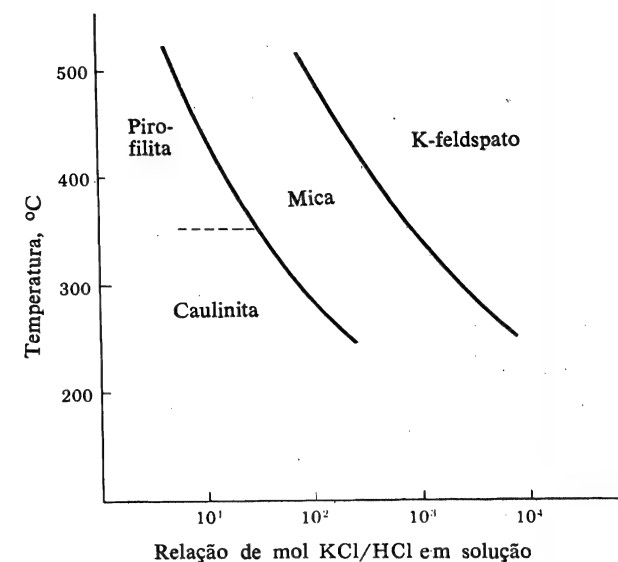
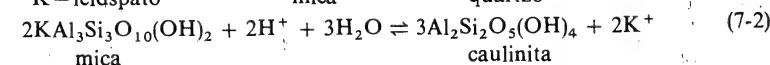
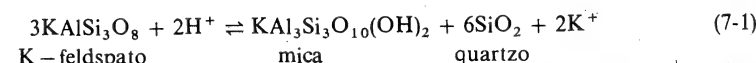


FIG. 7-6. Curvas de reação do sistema $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Pressão total (principalmente vapor d'água) 15.000 psi (aproximadamente 1.000 atm). Quartzo presente na mistura em reação. A linha tracejada indica a temperatura determinada experimentalmente (mas, provavelmente, não a temperatura de equilíbrio) da decomposição de caulinita em pirofilita numa solução de KCl 0,5m. A linha cheia superior indica o equilíbrio entre feldspato e mica (Eq. 7-1); a linha cheia inferior indica o equilíbrio entre mica e caulinita (Eq. 7-2), em sua parte inferior, e o equilíbrio entre mica e pirofilita em sua parte superior. Fonte: Hemley e Jones, 1964, p. 548.

$K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ a uma pressão de vapor de 1000 atm. Os dois principais equilíbrios neste sistema são



As equações mostram que o equilíbrio em ambas as reações depende da relação $(K^+)/ (H^+)$. Dos dados experimentais apresentados na Fig. 7-6, vê-se que a relação de equilíbrio a uma dada temperatura é mais alta para a primeira reação do que para a segunda, e que para ambas as reações a relação aumenta com a diminuição da temperatura. Apresentam resultados experimentais semelhantes os sistemas em que aparecem sódio e cálcio em lugar de potássio, à exceção da mica, que tem um menor campo de estabilidade; além disso, há o aparecimento de montmorilonita junto com a caulinita nas partes do diagrama onde as relações de íon metal para íon hidrogênio são altas. Os resultados concordam com trabalhos anteriormente apresentados, mas

são mais úteis, pois as condições de formação dos minerais argilosos foram definidos mais exatamente e numa gama mais ampla de variação das variáveis mais importantes.

Experiências semelhantes realizadas a baixas temperaturas dão resultados exasperantes. Se colocarmos feldspato na água e agitarmos a mistura, uma pequena parte se dissolverá, mas não se poderá perceber a formação de minerais argilosos. O material dissolvido consistirá em pequenas quantidades de K^+ , alumina e sílica, em proporções diferentes das encontradas no mineral; a proporção de K^+ para Al e Si será muito maior na solução. Se continuarmos a agitação por um certo período, a velocidade de dissolução tornar-se-á progressivamente mais lenta. Esses fatos indicam que os grãos de feldspato recebem uma capa protetora de alumina-silicato parcialmente decomposta que impede a continuidade da reação. Experiências a baixa temperatura de sentido oposto, na tentativa de produzir minerais argilosos misturando sílica e alumina coloidais ou em solução, têm produzido resultados mais encorajadores nos últimos anos. Ficou bem estabelecido que se pode obter uma formação lenta de montmorilonita e clorita pela mistura de soluções muito diluídas ou suspensões coloidais dos óxidos constituintes a pH entre 8 e 9, mas, no que se refere à caulinita, os resultados são ainda duvidosos (De Kimpe e outros, 1964).

Se supusermos que os resultados obtidos a altas temperaturas são semelhantes aos resultados que poderiam ser obtidos a baixas temperaturas prolongando as experiências por períodos geológicos — em outras palavras, se assumirmos que as Eqs. (7-1) e (7-2) poderiam aproximar-se do equilíbrio em baixas temperaturas —, seria interessante especular se as relações de equilíbrio $(K^+)/(H^+)$ poderiam ser estimadas extrapolando as curvas da Fig. 7-6. A extrapolação é tão grosseira que as relações não podem ser estimadas com precisão, mas talvez seja significativo que os valores estimados estejam dentro da faixa das relações medidas de $(K^+)/(H^+)$ nas águas de solo e superficiais que estiveram em contato por muito tempo com rochas contendo feldspato. É razoável perguntarmo-nos se a existência ou não-existência do equilíbrio tem muita importância ao lidarmos com reações tão lentas que o equilíbrio não pudesse ser alcançado mesmo em períodos geológicos.

Resumindo os dados disponíveis no presente, concluímos que os minerais argilosos formam-se a partir de aluminos-silicatos pela ação da água a temperaturas de até algumas centenas de graus, em reações cujo mecanismo permanece obscuro e que, a temperaturas ambientes, são extremamente lentos. Os minerais argilosos também podem se formar em reações lentas a partir de seus óxidos constituintes ou de suas soluções, sob condições que podem ser exatamente especificadas só em altas temperaturas. Estas conclusões não respondem às perguntas levantadas no começo da seção, isto é, se os minerais argilosos se formam a temperaturas ambientes diretamente dos minerais aluminos-silicatos ou se estes minerais devem dissolver-se inicialmente em sílica e alumina livres que depois combinam para formar argilas. Pode-se citar provas geológicas tanto em favor de uma como de outra hipótese; o fato de que o alumínio e o silício se dissolvem separadamente durante experiências executadas em baixas temperaturas favorece a segunda hipótese. Voltaremos a este problema na seção seguinte quando discutirmos as lateritas.

A indicação obtida de trabalhos experimentais, de que as soluções ácidas favorecem a formação de caulinita e as básicas a formação de montmorilonita, tanto a altas quanto a baixas temperaturas, é parcialmente confirmada pelos dados de ocorrência geológica dos dois minerais. A caulinita é habitualmente a argila principal dos solos de climas úmidos em taludes bem drenados, onde uma vegetação abundante torna as soluções do solo ácidas e onde os cátions são eficientemente removidos; a mont-

morilonita é característica de solos de climas menos úmidos, onde as soluções do solo são ligeiramente alcalinas e a remoção de cátions dá-se mais lentamente. Estas generalizações parecem plausíveis, mas são postas em dúvida por alguns geólogos que argumentam que os minerais argilosos de uma determinada área são frequentemente, em grande parte, provindos de sedimentos anteriores e não formados no local.

O efeito dos íons K^+ de favorecer a produção de illita é comprovado pela observação de que este material é abundante em solos nos quais fertilizantes de potassa foram utilizados por muito tempo, e por experiências nas quais a montmorilonita é parcialmente convertida em illita por fervura numa solução de KCl e KOH. Como se poderia esperar, a illita é também o mineral argiloso mais comum nos solos alcalinos das áreas desérticas e em solos formados de rochas ígneas particularmente ricas em potássio.

7-5. ESTABILIDADE DOS MINERAIS ARGILOSOS

Diz-se frequentemente que as argilas são os produtos estáveis da climatização — os minerais que representam a consecução final do equilíbrio pelos constituintes das rochas silicosas, sob condições normais na superfície da Terra. Esta afirmação tem algum valor como uma vaga generalização, mas a multiplicidade dos minerais argilosos cria uma nova questão: os diferentes minerais argilosos representam um ajustamento a ambientes de climatização ligeiramente diferentes ou serão alguns dos minerais de formas intermediárias metastáveis formados no decorrer da climatização, mas finalmente convertidos em outros? Não é possível obter, no presente, uma resposta completa para esta pergunta.

Ambiente de Formação vs. Ambiente de Deposição

Das discussões da última seção, parece razoável supor que a caulinita seja o produto final da climatização sob condições de soluções ácidas de solo e boa drenagem, num clima temperado; que a montmorilonita seja o produto final onde as soluções são alcalinas, e que a illita seja o mineral argiloso estável onde exista abundância de K^+ . Podemos supor que as argilas formadas num certo ambiente mudariam lentamente de caráter se o ambiente mudasse. Em outras palavras, os minerais argilosos podem ser característicos de determinados ambientes de climatização e um estudo das argilas tornaria possível a reconstrução do ambiente onde elas se formaram ou foram finalmente depositadas. É uma hipótese atraente, mas não existe prova convincente que a corrobore. Foi demonstrado experimentalmente que um mineral argiloso pode ser modificado num outro a temperaturas ambientes, exceto a modificação de montmorilonita em illita, mencionada acima. A evidência tirada das observações é ambígua, pois os minerais argilosos, em alguns lugares, parecem confirmar esta hipótese e, em outros, contradizê-la. Uma dificuldade que aparece ao se tentar obter evidências a partir de observações é que os minerais argilosos de um determinado solo podem não ser de formação local, mas podem ser provenientes da climatização de rochas ou podem ter sido transportados de outro lugar.

Estudos recentes indicam que os minerais argilosos, uma vez formados, não mudam facilmente de caráter, mas persistem em sua forma original por períodos pelo menos tão longos como as eras geológicas, mesmo quando o ambiente é alterado. Frye e outros (1963) demonstraram, por exemplo, que as camadas glaciais encontradas no Estado de Illinois podem ser identificadas nos minerais argilosos que ela contém; as dos lóbulos de gelo ocidentais contendo muita montmorilonita proveniente de

rochas cretáceas, e as dos orientais contendo principalmente illita proveniente de rochas paleozóicas sobre as quais as geleiras deslizaram. Isto sugere que os minerais argilosos conservam uma característica do ambiente do qual eles provieram, no lugar do ambiente no qual eles finalmente se depositaram. O argumento não está ainda estabelecido, mas devem-se aguardar dados de observações adicionais.

Minerais Argilosos em Sedimentos Marinhos

O mineral argiloso mais comum em sedimentos marinhos é a illita, o que sugere que a montmorilonita é convertida em illita através de uma lenta reação com o K^+ , abundante na água do mar; uma conclusão razoável com base na evidência citada anteriormente. Por outro lado, alguns sedimentos marinhos consistem, em grande parte, de montmorilonita, particularmente os bentonites, os quais são encontrados em rochas tão antigas quanto as do Ordovician. Muitos bentonites, pela sua textura indicam que são resultantes de alterações de cinzas vulcânicas e pode ser que todos eles foram assim formados; mas parece haver pouca justificação para assumir que a montmorilonita formada a partir de cinzas vulcânicas não reaja com o K^+ da água do mar tão facilmente quanto outras montmorilonitas. Alguns sedimentos marinhos, antigos e recentes, têm a caulinita como o mineral argiloso predominante; esta observação fornece evidência contrária à transformação deste mineral tanto em illita como em montmorilonita, mesmo após um longo contato com ambiente alcalino. Fatos deste tipo ilustram a dificuldade de tentar extrair, com base nas informações atuais, conclusões seguras da história de um segmento a partir da natureza de seus minerais argilosos.

Lateritas

Uma outra questão sobre a estabilidade dos minerais argilosos surge dos dados sobre a composição dos solos tropicais. Os solos das regiões tropicais apresentam grande variedade mas, em alguns lugares eles contêm somente pequenas quantidades de minerais argilosos, sendo seus constituintes inorgânicos principalmente óxido férrico e óxido de alumínio. Tais solos são chamados *lateritas* — lateritas ferruginosas se há predominância de ferro, e lateritas aluminosas, ou *bauxitas*, se o alumínio predomina. Mineralogicamente, estes solos consistem de várias misturas de hematita, goethita, gibsit, boemita e, mais raramente, diásporo. As lateritas ferruginosas, como se poderia esperar, são freqüentemente espessas e notáveis sempre que as rochas de base são variedades ricas em ferro, tais como basalto ou serpentina, enquanto que a bauxita está bem desenvolvida sobre rochas ricas em alumínio, tais como sienito ou sienito nefelínico. Os solos lateríticos não se limitam apenas a tipos particulares de material de proveniência; encontraram-se lateritos ferruginosos em áreas sob as quais existe uma grande variedade de rochas, mesmo as pobres em ferro, como o granito; encontraram-se também bauxitas como produtos aparentes de climatização do calcário e de muitos tipos de rochas vulcânicas. Evidentemente, a climatização em certas partes da zona tropical conduz à remoção do solo não somente dos cátions mas também da sílica, independentemente da composição da rocha original. Significará isto que nos climas quentes os minerais argilosos não são estáveis, decompondo-se em sílica e alumina?

Esta questão, o mecanismo da origem das lateritas, tem sido longamente discutida por geólogos. Certamente a lixiviação faz parte do processo pois as lateritas e bauxitas se desenvolvem melhor onde os solos estão bem drenados e onde há forte precipitação pluviométrica, pelo menos parte do ano. Para além disto, as provas geológicas são contraditórias e os dados químicos são incompletos, de maneira que é muito grande o campo para especulações. Alguns geologistas supõem que nos trópicos existam processos especiais de climatização. Por exemplo, a sílica foi considerada como sendo mais solúvel porque as soluções de solos nos trópicos são menos ácidas do que as dos climas mais temperados; foi provado que essa suposição é errada, por meio de medições que indicam que a sílica não é mais solúvel em soluções quase neutras do que em soluções ácidas (Fig. 6-3). Supôs-se também que a sílica pode ser mais facilmente transportada nos trópicos, uma vez que a matéria orgânica é abundante e pode servir de colóide protetor; para esta suposição não existe corroboração nem experimental nem observacional. Considerou-se que certas espécies de vegetação e de bactérias servem de auxiliares na climatização tropical, mas também para esta hipótese não existem provas. A hipótese mais razoável é a de que a climatização tropical não difere essencialmente da climatização das regiões temperadas, mas ela é mais completa. Em outras palavras, os minerais argilosos não são verdadeiramente produtos finais de climatização, mas são substâncias metastáveis formadas como substâncias intermediárias durante a lenta decomposição dos minerais alumino-silicosos em seus óxidos componentes. Todas as reações de climatização se processam mais rapidamente nos trópicos devido à temperatura mais alta e, nas áreas onde as condições de precipitação pluviométrica e de topografia são particularmente favoráveis para uma lixiviação completa, as reações podem ultrapassar o estágio do mineral argiloso. Encontram-se provas de campo para esta hipótese no fato de que só os argilosos normais são encontrados nos trópicos, nos pontos em que a lixiviação não é completa. A evidência experimental é fornecida pela observação de que o feldspato agitado na água produz sílica e pequenas quantidades de alumina sob forma de substâncias separadas em solução.

O problema das lateritas não é totalmente resolvido por esta hipótese em todos os seus detalhes. Um pormenor interessante, por exemplo, refere-se ao mecanismo através do qual se formam os óxidos de alumínio; será que os minerais argilosos se formam primeiramente e depois se decompõem em seus óxidos, ou será que a alumina e a sílica se formam diretamente a partir dos minerais originais, como acontece nas experiências de laboratório? Se a segunda alternativa é correta, será lícito concluir que os minerais argilosos encontrados em muitos solos tropicais resultam de uma recombinação da alumina e sílica liberadas? As observações de campo efetuadas sobre as lateritas sugerem que a reação pode seguir por qualquer um dos dois caminhos, pois em alguns lugares encontramos a caulinita perto de rochas novas e a bauxita mais afastada, enquanto que em outros lugares sucede o oposto. Ainda mais, o íntimo contato entre os três materiais, freqüentemente observado, sugere a existência de um equilíbrio entre as reações. Pode ser, então, que o feldspato se decomponha em argila ou, diretamente, em óxidos, e que a argila se decomponha em óxidos, ou seja formada por eles, dependendo de pequenas mudanças em certas condições, tais como temperatura, pH e concentração de sílica na solução do solo. Não existem, por enquanto, dados experimentais adequados para verificar estas especulações.

Estabilidade Térmica

A estabilidade dos minerais argilosos em relação a mudanças de temperatura não é muito grande, como mostram as experiências de Hemley (Sec. 7-4) e pelas obser-

vações de que, mesmo nos estágios iniciais do metamorfismo, a muscovita ocorre como uma alteração da caulinita, montmorilonita ou illita originais. De acordo com as estimativas das temperaturas de metamorfismo, esta reação deve se dar na natureza a uma temperatura não muito superior à de ebulição da água, embora sejam necessárias temperaturas mais altas para que ela se realize com certa velocidade no laboratório. Trabalhos recentes sugerem que a muscovita, sob forma de minúsculos flocos, ou como camadas numa estrutura argilosa de camada mista, pode se formar vagarosamente em solos e xistos, mesmo a temperaturas ambientes.

RESUMO. A climatização de um mineral alumino-silicoso é uma reação de hidrólise lenta e complicada, na qual o efeito final é a remoção dos cátions e de parte da sílica em solução, enquanto que o alumínio e o resto da sílica permanecem sob forma de mineral argiloso. A natureza do mineral argiloso, originalmente formado, depende, provavelmente, do ambiente de climatização, sendo a caulinita favorecida por soluções ácidas e boa drenagem, a montmorilonita, por soluções alcalinas contendo Ca^{++} , Mg^{++} e Fe^{++} , e a illita, por uma abundância de K^+ . Em algumas partes dos trópicos, a climatização produz uma remoção mais completa da sílica, deixando óxidos hidratados de ferro e alumínio como os principais resíduos inorgânicos do solo. Argilas de qualquer espécie levadas para o mar floculam em contato com os eletrólitos da água marinha, tornando-se parte dos sedimentos, enquanto que parte da montmorilonita, adsorvendo irreversivelmente K^+ , transforma-se em illita. Durante os primeiros estágios do metamorfismo, a maioria dos minerais argilosos são convertidos em muscovita. Os principais problemas ainda não resolvidos nesta série de eventos são: (1) Qual é o mecanismo de formação do mineral argiloso durante a hidrólise? (2) Existirá uma diferença real de estabilidade com relação à decomposição em alumina e sílica entre os climas tropicais e temperados, ou será que os minerais argilosos simplesmente se decompõem mais rápido nos trópicos devido às temperaturas mais altas? (3) Quão estáveis são os minerais argilosos em relação às transformações de um em outro, nas condições de superfície? (4) É possível a formação de minerais argilosos a temperaturas ambientes por uma reação lenta entre Al e Si dissolvidos, ou entre alumina e sílica coloidais? (5) Quais são as condições de formação das argilas menos comuns, particularmente haloisita, anauxita e o grupo paligorsquítico?

7-6. FORMAÇÃO DOS SOLOS

Os solos apareceram destacadamente nas discussões precedentes pela óbvia razão de que a maioria dos solos contém minerais argilosos como seus principais constituintes. No decorrer deste capítulo, os solos serão o foco de nossa atenção.

Os restos, parcialmente decompostos, da climatização das rochas estão sujeitos a um ataque contínuo pela atmosfera e pela água de chuva que os atravessam. O movimento da água faz que o material dissolvido e as partículas coloidais sejam carregadas de uma camada para outra. A vegetação também desempenha um papel, principalmente ao se decompor, fornecendo ácidos à água; parte da matéria orgânica também pode ser transportada pela água e adsorvida pelas argilas, modificando assim suas propriedades. As bactérias ajudam a decomposição da matéria orgânica e também, muito provavelmente, servem de catalisadores para as reações inorgânicas, principalmente na oxidação do ferro e do manganês. O resultado desse complexo de reações é o material chamado solo. A formação do solo não é claramente distinguível da climatização, podendo ser considerada como último estágio do processo de climatização.

O aspecto essencial da formação de solos é o transporte de material de um nível de restos climatizados para outro. Isto provoca a formação de camadas de composição distinta, chamadas *horizontes*, e a seqüência vertical de horizontes desde a superfície até a rocha é chamada de *perfil do solo*. Os horizontes são designados por letras: o horizonte mais elevado, ou horizonte A, é a camada do solo da qual a água, em seu movimento para baixo, removeu a maior parte dos materiais solúveis; o horizonte B é a camada intermediária na qual foi depositada parte do material solúvel e coloidal, e o horizonte C é a zona dos restos fragmentados, mas ainda em grande parte inalterados, que se estende até o leito rochoso. Cada horizonte pode, por sua vez, ser subdividido, adicionando-se números às letras; assim, A_1 indica a camada superior do horizonte A contendo grande quantidade de vegetais em decomposição. Alguns solos têm perfis bem definidos (significando considerável transposição de material do horizonte A para o B, de forma que os horizontes são claramente distinguíveis um do outro), e outros apenas sugerem uma formação de perfis.

A extensão do desenvolvimento dos perfis depende de um certo número de variáveis óbvias. Uma é a espécie do leito rochoso: evidentemente, os horizontes serão mais nitidamente distinguíveis em solos formados sobre granito ou basalto do que sobre um leito de argila caulinitica ou arenito de quartzo, pois, nos últimos casos, as soluções de solo não encontrarão muito material que possa ser levado de um horizonte para outro. Uma segunda variável é o clima, principalmente intensidade de precipitação pluviométrica: a quantidade de material transportado, em igualdade com as demais condições, será maior onde houver mais chuvas, e a quantidade de água de solo também será maior. A topografia é um terceiro fator, pois, em taludes inclinados, o solo é levado embora antes que os horizontes A e B possam ser nitidamente diferenciados, e, em terrenos pantanosos, o movimento da água é tão pouco significativo que não pode haver muita transposição vertical. Outros possíveis fatores seriam a distribuição das chuvas pelas estações do ano, a duração do período de congelamento, temperatura média e fontes locais de soluções anormalmente ácidas ou básicas.

As observações indicam que solos desenvolvidos sob condições favoráveis — em declives suaves, com drenagem adequada, em regiões onde o clima tem permanecido constante por muito tempo — adquirem características que dependem principalmente do clima. A natureza do leito rochoso tem pouca influência sobre o tipo de solo finalmente formado (exceto para rochas de composições extremas, tais como rochas ultramáficas ou leitos salinos). Nos estágios iniciais da climatização, é evidente que solos formados a partir de um granito, de uma andesito, ou de um gabro serão muito diferentes entre si, mas, com o passar do tempo, suas características convergem para um tipo de solo determinado pelo clima. Uma vez desenvolvido o perfil, e estando o solo já ajustado ao clima, ele deveria permanecer indefinidamente estável. A lenta erosão da superfície será compensada por uma climatização progressiva do leito rochoso sobre o qual o solo se encontra e o perfil se deslocará gradualmente para baixo, mantendo, porém, as características de seus diversos horizontes. Este tipo de solo é descrito como solo *zonal*, significando que ele é típico de uma determinada zona climática; poderá também ser chamado de solo *maduro*, indicando com isso ter passado por uma série de estágios de desenvolvimento e atingido uma fase em que não há mais mudanças. Em contraste, os solos encontrados em declives abruptos ou solos em áreas de recentes movimentos orogênicos, onde a natureza do leito ainda tem influência marcante no caráter do solo, são chamados de solos *azonais* ou *imatuross*. Não se sabe quantos anos são necessários

para converter um solo imaturo num solo maduro. Sem dúvida, este período de tempo varia de uma espécie de leito para outro e de uma região climática para outra; são certamente, pelo menos, centenas de anos e, freqüentemente, milhares de anos.

O conceito de maturidade no desenvolvimento dos solos é bastante vago. O termo "zonal" é algo mais objetivo e tem aparecido com maior freqüência na literatura recente. Mesmo este termo tem sofrido objeções sérias, uma vez que os solos quase nunca perdem totalmente as características oriundas do seu material de origem. Para nossas finalidades, as discussões sobre terminologia apresentam pouco interesse. Basta reconhecermos que o clima é uma influência predominante na formação dos solos e que os solos de áreas estáveis e bem drenadas apresentam características que podem ser mais corretamente previstas a partir de dados climáticos do que a partir da petrografia do leito.

7-7. CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS

Os solos apresentam um problema particularmente espinhoso quanto à sua classificação. Eles diferem de muitas maneiras: granulometria, composição, plasticidade, manuseabilidade, resistência mecânica, cor, fertilidade, permeabilidade, material de origem, grau de maturidade e natureza do perfil. Quais, entre estas, são as características mais importantes? Aquelas sobre as quais se deveria basear uma classificação prática? Obviamente, há campo para diversas classificações, uma para fins de engenharia do solo, outra para fins agrícolas, outra para geólogos interessados na gênese dos solos e assim por diante. Mas o problema geral de classificação não nos preocupa; limitar-nos-emos a uma divisão que tenha maior significado do ponto de vista geoquímico. Esta é a classificação baseada principalmente nos fatores climáticos do desenvolvimento do solo.

A divisão mais importante é entre solos de regiões úmidas e solos de regiões áridas. Os exemplos típicos da primeira são caracterizados por uma concentração de óxido de ferro e silicatos de alumínio no horizonte B e estes solos são freqüentemente chamados de *pedalféricos*, sendo essa palavra um híbrido da raiz grega que significa solo e as expressões latinas dos dois elementos. Os solos das regiões áridas apresentam concentrações de sais de cálcio e são chamados *pedocálicos*. Os solos pedalféricos são, por sua vez, subdivididos de acordo com a temperatura, e os pedocálicos de acordo com o grau de aridez, como mostra a Tabela 7-1. A linha divisória entre solos úmidos e áridos é normalmente estabelecida a uma precipitação pluviométrica de 25 polegadas (635 mm) por ano, o que, nos Estados Unidos, coincide aproximadamente com uma linha norte-sul ao longo do rio Mississippi.

Os mais comuns entre os solos zonais úmidos são os podzoles e seus correlatos, solos típicos das partes úmidas das zonas temperadas. Em seu sentido mais estrito, a palavra *podzol* significa solos florestais na parte norte das zonas temperadas. A abundante vegetação torna a água do solo ácida, com valores de pH entre 4,0 e 4,5 na parte argilosa, e cerca de 3,5 no húmus. Esta água ácida causa uma lixiviação eficaz dos íons alcalinos e alcalino-terrosos do horizonte A e é suficientemente agressiva para remover também grande parte do ferro e do alumínio. O horizonte A é deixado rico em sílica e branco-acinzentado em sua cor; a palavra "podzol", que em russo significa "sob a cinza", vem da cor clara da camada superior. Os íons dos álcalis e dos alcalino-terrosos são completamente removidos pela solução, mas o ferro e o alumínio levados para baixo do horizonte A são depositados no horizonte B sob forma de hidratos de óxido de ferro e partículas argilosas coloidais, presumivelmente, devido a um ligeiro

aumento do pH. O horizonte B resultante, rico em ferro e argila, é o "panelão argiloso" típico desses solos. O papel desempenhado pela matéria orgânica neste processo não está bem determinado, mas, provavelmente, o material orgânico sirva de colóide protetor no transporte dos óxidos e argilas em sua migração descendente. A argila nos podzóis é tipicamente caulinita, como se poderia esperar devido ao ambiente ácido e ao empobrecimento em cal e magnésia.

TABELA 7-1 Classificação climática dos solos

Solos pedalféricos (precipitação média maior do que 635mm/ano)

Laterita (trópicos)

Podzol (zona temperada)

Tundra (zona ártica)

Solos pedocálicos (precipitação média menor do que 635 mm/ano)

Tchernozem (precipitação de 300-630 mm/ano, frio)

Castanho-marron (precipitação de 250-380 mm/ano, quente)

Desérticos e salinos (precipitação menor do que 250 mm/ano, quente)

Os solos nos quais a lixiviação é menos completa e nos quais o ferro e o alumínio estão menos concentrados no horizonte B são chamados de solos "podzólicos". Eles são característicos da parte central das zonas temperadas, por exemplo, a parte leste dos Estados Unidos ao norte de Tennessee e das Carolinas.

Ao norte das áreas florestais de podzol encontram-se as planícies não arborizadas do Ártico, a tundra, que dá seu nome aos solos típicos das regiões frias e úmidas. Tais solos contêm grande quantidade de matéria orgânica porque o clima frio retarda a decomposição. Em geral, o seu solo está perpétuamente congelado e a superfície do solo também está, durante a maior parte do ano; isto significa que o solo está encharcado e mal drenado, havendo pouca possibilidade de desenvolvimento do perfil.

No outro extremo das temperaturas, nos trópicos úmidos, há uma formação de um tipo completamente diferente de solo. É o solo vermelho chamado laterita, que foi exaustivamente discutido na seção anterior. Quimicamente, suas principais características são um enriquecimento de óxidos de alumínio e de ferro através de todo o perfil, um empobrecimento em sílica e a remoção da maioria dos íons alcalinos e alcalino-terrosos. O processo é, provavelmente, semelhante ao da podzolização, mas é mais completo, pois a climatização é mais rápida e mais intensa. Lembramos, das discussões anteriores, que as lateritas não são os únicos solos tropicais, existindo solos contendo caulinita em muitas áreas.

Os solos das áreas úmidas próximos das bordas dos trópicos contêm, normalmente, minerais argilosos misturados com os óxidos de alumínio e ferro, e são chamados de "solos lateríticos" para distingui-los das lateritas típicas. Tais solos retêm suficiente óxido de ferro distribuído através do perfil a fim de lhes dar uma coloração vermelha, vermelho-marrom e amarelo-marrom; as famosas terras vermelhas da Geórgia e das Carolinas são um bom exemplo. Mais ao norte, os solos lateríticos e os podzolíticos encontram-se entrelaçados.

Os solos áridos zonais, ao contrário dos solos úmidos, são caracterizados por concentrações de sais de cálcio em alguma parte do perfil. A razão é simplesmente

que a água das chuvas só em raras ocasiões é suficientemente abundante para encharcar por completo o solo e dirigir-se aos canais de drenagem; na maioria das vezes, ela apenas embebe o solo e depois volta à superfície por ação capilar. Isto significa que apenas os constituintes mais solúveis do solo podem ser lixiviados, em particular os compostos de sódio, potássio e magnésio, e o cálcio é deixado atrás para formar sais quando a água sobe por ação capilar e evapora-se. O carbonato de cálcio é a deposição mais comum, mas o gesso pode acompanhá-lo ou substituí-lo em certos locais. Nas áreas onde a precipitação pluviométrica está logo abaixo do limite de 25 pol., a deposição destes sais dá-se bem dentro do horizonte B, a profundidades de alguns pés ou de algumas dezenas de pés. Com o aumento da aridez, o depósito se desloca para mais perto da superfície, tornando-se uma camada melhor definida e formando as bem conhecidas crostas de "caliche", tão comuns na ou perto da superfície dos solos dos estados orientais. A vegetação não é tão abundante nem de decomposição tão rápida como nas regiões mais úmidas, de forma que a água do solo mantém a ligeira alcalinidade adquirida pela hidrólise dos minerais carbonatos e dos silicatos. O mineral argiloso mais comum dos solos áridos, como se poderia esperar, é a montmorilonita; onde há abundância de potássio, a illita poderá substituí-la.

O tipo de solo arídico ou pedocálico mais conhecido é o tipo característico das áreas próximas ao limite de 25 pol. de precipitação pluviométrica, um solo profundo, de coloração preta conseqüente da abundância de matéria orgânica e apresentando uma zona mal definida de enriquecimento com cal em suas profundezas — o solo chamado *tchernoziem*, ou "terra preta", talvez o melhor solo agrícola por causa do seu conteúdo de matéria orgânica e de cátions não lixiviados. Com o aumento da aridez, o solo torna-se mais fino e mais claro; as variedades são freqüentemente designadas simplesmente pela cor, tais como "castanho" e "vermelho-marrom". Quando a aridez é extrema, o solo poderá reter sais muito solúveis, tais como cloreto de sódio e é, conseqüentemente, descrito como solo "salino" ou "solontchak".

Esta ligeira revisão de um assunto complexo apresenta a habitual desvantagem de um tratamento superficial, pois faz parecer a ciência do solo como sendo mais simples e mais perfeitamente dominada do que ela é na realidade. As bases das diversas classificações dos solos são ainda fortemente debatidas e a química dos solos permanece um intenso campo de pesquisas. Como um estágio da climatização, a formação dos solos engloba processos generalizados cujo desenvolvimento seguimos desde o ataque inicial dos agentes atmosféricos sobre a rocha original, mas os pormenores ainda estão longe de ser compreendidos. Esta é uma parte da geologia que apresentou rápidos progressos nas últimas décadas e onde se pode esperar um desenvolvimento contínuo.

PROBLEMAS

1. A composição química de uma montmorilonita típica pode ser expressa pela fórmula $(Al, Mg, Fe^{3+}, Zn^{++})_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$. Explique minuciosamente o que significa esta fórmula.
2. A montmorilonita difere da caulinita por sua maior plasticidade, sua maior capacidade de adsorver água e sua maior capacidade de troca iônica. Como se correlacionam estas diferenças às diferenças nas estruturas dos dois minerais?
3. Qual seria o mineral argiloso predominante que se poderia esperar encontrar em:
 - (a) Um solo maduro desenvolvido sobre calcário no oeste de Iowa?
 - (b) Um xisto ordoviciano contendo graptólitos?

- (c) Um solo florestal nos planaltos laurencianos de Quebec?
 - (d) Um solo imaturo formado sobre gabro na Virginia?
 - (e) Um solo desenvolvido sobre araduras em Minnesota?
 - (f) Um solo desenvolvido sobre traquita no Colorado?
4. Por que uma classificação dos solos baseada na natureza dos materiais originais não tem muita utilidade prática?
 5. Quais são as mais importantes diferenças composicionais e estruturais entre clorita e montmorilonita? Entre illita e sericita? Entre caulinita e vermiculite?
 6. Por que a origem da laterita é um problema geoquímico difícil? Suponhamos que você se disponha a estudar esse problema: quais seriam os dados experimentais e observacionais que você procuraria obter?
 7. O que se entende por uma argila com uma "rede expandida"? Qual peculiaridade estrutural surge numa rede expandida?
 8. No Probl. 2-9 você calculou a quantidade total de alumínio dissolvido em equilíbrio com $Al(OH)_3$ amorfo, como uma função do pH. Faça os mesmos cálculos para $Fe(OH)_3$ amorfo, estendendo a gama de pH para 2 e para 11. Faça um gráfico dos valores para o total de alumínio e para o total de ferro; isto é mais facilmente feito utilizando como ordenadas os logaritmos das concentrações totais dos metais e como abscissas os valores do pH. Indique sobre as curvas os pontos que representam 10 ppm, 1 ppm e 0,1 ppm de cada metal. Adicione ao gráfico curvas indicando as solubilidades do quartzo e da sílica amorfa, obtidas da Fig. 6-3, mas com as suas unidades transformadas em concentrações molares. Como seriam alteradas as curvas para o Fe e o Al se o equilíbrio fosse estabelecido com goetita e boehmita em lugar de ser com hidróxidos amorfos? Onde deveria ser aproximadamente localizada no gráfico uma curva para $Fe(OH)_2$? (Lembrar do Probl. 2-10).
 9. Utilize o gráfico do Probl. 8 como base para discussão da mobilidade do ferro, alumínio e silício nos vários tipos de solo.
 10. Descreva o que sucede ao K-feldspato de um granito se a rocha é interpenetrada por água quente à pressão de 1.000 atm., sob as duas condições seguintes:
 - (a) A temperatura permanece constante em torno de 200°C e a acidez aumenta gradualmente.
 - (b) A relação $(K^+)/(H^+)$ permanece constante em torno de 100 e a temperatura diminui.
 Qual é a evidência de que mudanças deste tipo ocorrem na natureza?

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

- ALEXANDER, L. T. e J. G. CADY, "Genesis and hardening of laterite in soils", U. S. Dept. Agriculture Soil Conserv. Service Tech. Bull. 1282, 1962. Descrição minuciosa, análises químicas e mineralógicas, história dos conceitos e sugestões sobre a origem da laterita.
- DE KIMPE, C., M. C. GASTUCHE e G. W. BRINDLEY, "Ionic coordination in aluminosilicic gels in relation to clay-mineral formation", *Am. Mineralogist*, vol. 46, págs. 1370-1381, 1961; "Low temperature synthesis of kaolin minerals", *Am. mineralogist*, vol. 49, págs. 1-16, 1964. Estes trabalhos resumem e dão referências sobre a volumosa literatura recente sobre sínteses de minerais argilosos.

- FRYE, J. C., H. D. GLASS, e H. B. WILLMAN, "Mineralogy of glacial tills and their weathering profiles in Illinois", *Illinois Geol. Survey Circ.* 347, 1963. Os minerais argilosos das várias fontes são tão estáveis que eles servem para identificar vegetação proveniente de geleiras que dirigiram-se ao Ilinóis vindas de diferentes direções.
- GARRELS, R. M. e C. CHRIST, *Minerals, Solutions, and Equilibria*, Harper & Row, Publishers, Incorporated, New York, 1965. O Capítulo 12 dá uma discussão crítica das relações entre minerais argilosos, hidróxidos de alumínio e sílica dissolvida, supondo que o equilíbrio possa ser assumido nos processos de climatização.
- GORDON, M., J. I. TRACEY e M. W. ELLIS, "Geology of the Arkansas bauxite region", *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 299, 1959. Além de descrições minuciosas de um famoso depósito de bauxita formado por climatização de sienito durante o eoceno, este trabalho contém uma revisão da história das investigações sobre a origem das bauxitas e lateritas.
- GRIM, R. E., *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953. Um livro de referências padrão sobre a composição, a estrutura e as relações genéticas dos minerais argilosos. O Capítulo 13 contém uma boa e sucinta discussão sobre tipos de solos e formação dos solos.
- HELMLEY, J. J. e W. R. JONES, "Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism", *Econ. Geology*, vol. 59, págs. 538-569, 1964. Revisão de trabalhos experimentais sobre o sistema $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ e aplicações a processos de alteração.
- KELLER, W. D., "Diagenesis in clay minerals — a review", *Clays and Clay Minerals*, 11th Conf. págs. 136-157, 1963. Uma boa revisão dos argumentos tendo em vista a estabilidade versus a alteração genética dos minerais argilosos.
- OSTRAM, M. E. e P. E. POTTER, "A clay mineral sequence at the Mississippian-Pennsylvanian unconformity in the Illinois Basin", *Jour. Geology*, vol. 69, págs. 341-351, 1961. Comparação de minerais argilosos entre um solo pré-pensilvaniano e solos modernos; também uma boa revisão de trabalhos descrevendo alteração diagenética de argilas.
- TREWARTHA, G. T., A. H. ROBINSON e E. H. HAMMOND, *Fundamentals of Physical Geography*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961. O Capítulo 18 dá um bom tratamento elementar de processos de formação e classificação de solos.
- WARSHAW, C. M. e R. ROY, "Classification and scheme for identification of layer silicates", *Geol. Soc. America Bull.*, vol. 72, págs. 1455-1492, 1961. Uma exposição detalhada de conceitos modernos sobre a classificação de argilas e minerais descritos.

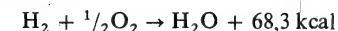
8 energia livre

Neste capítulo nós retornamos a um estudo formal de equilíbrio químico, mas nossa abordagem será sob uma nova orientação. Voltamo-nos agora para a energia desenvolvida e consumida nas reações químicas e para a relação desta energia com o equilíbrio. Este é um ramo da físico-química denominado termodinâmica; uma matéria fundamental que penetra muito na química moderna. Como um instrumento de previsão, a termodinâmica tem a maior utilidade nos sistemas fechados e cuidadosamente controlados do laboratório de química, mas nós a encontraremos também como um auxiliar para estabelecer limites sobre o que é possível e o que é impossível nos sistemas mais complexos com os quais um geólogo deve lidar.

A termodinâmica é uma estrutura impressionantemente lógica, construída sobre alguns postulados fundamentais. A obtenção de suas fórmulas a partir dos postulados básicos não é matematicamente difícil, mas seria perda de tempo desenvolvê-la neste capítulo. Aqui, limitaremos a discussão à demonstração de que as fórmulas estão numa razoável concordância com a experiência, deixando suas demonstrações para o Apêndice XI.

8-1. VARIAÇÕES DE ENTALPIA

O processo simples e óbvio de medir a energia de uma reação química é colocar os ingredientes num calorímetro e observar a quantidade de energia calorífica absorvida ou liberada quando a reação se desenvolve. Para padronizar os resultados de modo que uma reação possa ser comparada com outra, nós convencionamos que o processo se realiza a temperatura e pressão constantes, ou, pelo menos, que os produtos da reação sejam reconduzidos à temperatura e à pressão iniciais, antes que o calor trocado seja medido. Nestas condições, nós denominamos o calor fornecido ou retirado de *calor de reação*. Ele é medido em calorias, ou em quilocalorias e é freqüentemente escrito como parte da equação



Isto significa que 68,3 kcal de calor são desenvolvidas por cada mol de H_2O formado, quando a reação é realizada a 25°C e 1 atm de pressão.

Sob um ponto de vista ligeiramente diferente, nós podemos imaginar os reagentes como possuindo uma certa quantidade de energia química e os produtos com uma quantidade diferente. No exemplo citado, o produto H_2O tem menos energia do que a combinação H_2 e O_2 , sendo o excesso fornecido sob a forma de calor, quando a reação se desenvolve. Em símbolos, convencionando H para energia, poderíamos escrever

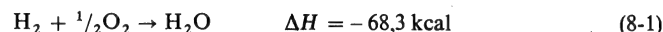
$$H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} = \Delta H = -68,3 \text{ kcal}$$

O símbolo ΔH , lido “delta H ”, significa a variação de H do sistema quando os reagentes são transformados nos produtos. Neste caso o H do sistema torna-se menor durante a reação, de modo que ΔH tem sinal negativo. O tipo particular de energia representada por H e por ΔH tem o nome de *entalpia*, ou *conteúdo calorífico*; o H refere-se à entalpia dos produtos ou dos reagentes e ΔH é a *variação de entalpia* da reação.

Segue-se que a entalpia absoluta de uma substância ou de uma mistura de substâncias não pode ser medida. A quantidade que nos interessa ao discutir uma reação não é os H individualmente, mas o ΔH , a variação de entalpia. Isto é facilmente medido

pelo calor trocado quando a reação se dá a pressão e temperatura constantes e é, obviamente, o mesmo número que o do calor de reação com o sinal trocado. Este procedimento estranho — introduzindo quantidades hipotéticas que não podem ser medidas e utilizando sinal negativo para o calor desenvolvido — à primeira vista parece tornar um assunto simples desnecessariamente complicado, mas nós veremos que ele se encaixa bem dentro de uma maior estrutura lógica.

Escrevemos, então, para a reação hidrogênio-oxigênio

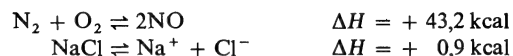


A variação de entalpia é diferente para diferentes temperaturas e pressões, de modo que convencionamos que $-68,3 \text{ kcal}$ refere-se à reação quando ela se realiza a 25°C e 1 atm de pressão (ou quando a água resultante é condensada e levada a estas condições). Todas as variações de entalpia, menos quando houver especificação em contrário, referem-se a estas mesmas condições. Além disso, ΔH pode ser, obviamente, medido para uma particular quantidade de substância; em nosso exemplo as $-68,3 \text{ kcal}$ são a variação de entalpia quando 1 mol de gás hidrogênio reage com $\frac{1}{2} \text{ mol}$ de oxigênio. Nós poderíamos também escrever



Em outras palavras, um valor específico de ΔH aplica-se somente a uma formulação particular da equação química. Se a equação é multiplicada por um número, o ΔH também deve ser multiplicado.

Para todas as reações exotérmicas, como a reação hidrogênio-oxigênio, ΔH é negativo. Em reações endotérmicas o ΔH é positivo; por exemplo,



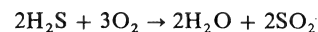
Obviamente, se uma equação é invertida, o sinal do ΔH muda:



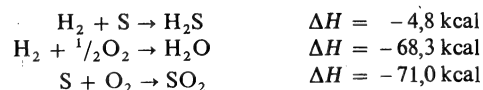
significando simplesmente que se deve fornecer energia para decompor água em seus elementos.

Para qualquer composto, a variação de entalpia existente ao formá-lo a partir de seus elementos é chamada *calor de formação*. Assim, o calor de formação da água é $-68,3 \text{ kcal/mol}$ e o do óxido nítrico é $+21,6 \text{ kcal/mol}$. Os calores de formação referem-se sempre a 25°C e 1 atm de pressão e a um único mol do composto, a menos que sejam especificadas condições em contrário. Tais calores de formação foram medidos para muitos compostos simples; os mais úteis na geoquímica estão dados no Apêndice VIII.

A variação de entalpia de qualquer reação pode ser calculada por adição e subtração de calores de formação. Por exemplo, a queima de sulfeto de hidrogênio pode ser escrita



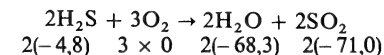
Os calores de formação são



Agora, se estas três equações forem multiplicadas por dois, se a segunda e a terceira forem somadas, e se a primeira for subtraída desta soma, obteremos a equação original. Consequentemente, determinamos ΔH para a reação global pela combinação dos ΔH das reações parciais:

$$\Delta H = (-136,6) + (-142,0) - (-9,6) = -296,0 \text{ kcal}$$

Uma formulação mais simples é escrever o calor de formação e o coeficiente abaixo de cada substância na equação:



Determina-se, então, ΔH somando os valores dos produtos e subtraindo esta soma da dos valores dos reagentes. Esta é uma regra geral para obtenção de variáveis de entalpia.

8-2. VARIAÇÕES DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA

As diferenças de entalpia podem ser usadas para expressar quantitativamente o modo pelo qual varia uma constante de equilíbrio quando a temperatura aumenta ou diminui. A relação é dada pela equação de van't Hoff (para demonstração ver Apêndice XI):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (8-2)$$

A expressão $\ln K$ é o logaritmo natural da constante de equilíbrio e T é a temperatura absoluta. R é uma constante, a mesma "constante dos gases" na expressão $PV = nRT$ relacionando pressão, volume e temperatura para um gás perfeito, uma constante cujo valor é aproximadamente $1,99 \text{ cal/mol}$ (ou $0,00199 \text{ kcal/mol}$). Não é evidente, de nenhum modo, que a equação deva apresentar esta forma particular, mas, pelo menos, podemos verificar imediatamente que ela está de acordo com as previsões qualitativas da regra de Le Chatelier: quando ΔH é positivo, significando que a reação é endotérmica, o coeficiente diferencial também é positivo; em outras palavras, o K aumenta quando T aumenta, de maneira que o equilíbrio é deslocado na direção que favorece a absorção de calor.

Para cálculos numéricos é conveniente reformular a equação (8-2) em forma integrada. Se assumirmos que ΔH é constante, a integração é muito simples:

$$\int d \ln K = \ln K = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

onde C é a constante de integração. Normalmente, os logaritmos decimais são mais práticos do que os logaritmos naturais, sendo a conversão de um para outro feita pela expressão

$$2,303 \log_{10} K = \ln_e K$$

Assim, a equação integrada torna-se

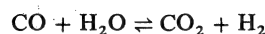
$$\log K = -\frac{\Delta H}{2,303 RT} + C \quad (8-3)$$

A expressão do denominador, $2,303 RT$, é freqüentemente encontrada na termodinâmica. Torna-se útil memorizar que $2,303 R = 2,303 \times 1,99 = 4,58$ e que, quando T é 25°C , a expressão $2,303 RT$ torna-se

$$4,58 \times 298 = 1,364$$

Quando ΔH é expresso em quilocalorias, estes números tornam-se 0,00458 e 1,364, respectivamente.

Como um exemplo do uso desta equação, consideremos a reação



Verificamos nas tabelas que a constante de equilíbrio a 417°C é 10 e que a variação de entalpia é $-10,2$ kcal. A partir destes números, calculamos a constante de integração

$$\log 10 = \frac{+10,2}{0,00458 \times 690} + C$$

donde

$$C = -2,24$$

Agora, para determinar o valor de K a outra temperatura, digamos 25°C , a equação é usada com este valor de C :

$$\log K = \frac{10,2}{0,00458 \times 298} - 2,24 = 5,26$$

e

$$K = 10^{5,26} = 1,82 \times 10^5$$

Em outras palavras, a constante de equilíbrio decresce de 182.000 para 10 quando a temperatura sobe de 25° para 417° . Esta é a direção da mudança que seria possível prever a partir do princípio de Le Chatelier para uma reação com ΔH negativo.

Por outro lado, a equação (8-2) pode ser integrada entre limites:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2,303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (8-4)$$

onde K_2 é a constante à temperatura T_2 e K_1 à T_1 . Com esta formulação, o exemplo do último parágrafo poderia ser expresso

$$\log \frac{10}{x} = \frac{-10,200}{2,303 \times 1,99} \left(\frac{690 - 298}{690 \times 298} \right)$$

Como um segundo exemplo do uso da equação de van't Hoff, invertamos o problema: dados os valores da constante de equilíbrio numa determinada gama de tempera-

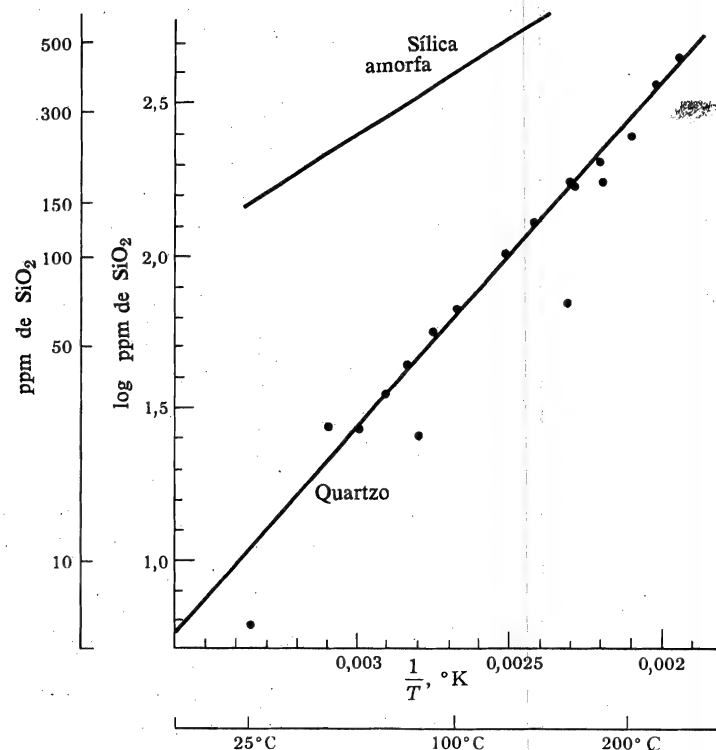
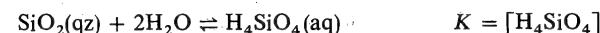


FIG. 8-1. Solubilidade da sílica em função da temperatura, pôsto como log de ppm de SiO_2 "versus" o inverso da temperatura absoluta. Dados provenientes de várias fontes, compilados por Siever (1962).

turas, calcular a mudança de entalpia para a reação. Usaremos uma reação simples, a dissolução do quartzo na água (Sec. 6-7):



A constante de equilíbrio é simplesmente a atividade do ácido silícico, uma vez que as atividades do quartzo sólido e da água líquida são 1, por convenção. Em soluções diluídas, a atividade do H_4SiO_4 pode ser considerada como sendo igual à sua concentração e isto pode ser expresso pela solubilidade medida do quartzo. Os valores da solubilidade do quartzo entre 25 e 200°C foram compilados por Siever (1962), partindo de suas próprias observações e da literatura existente; o gráfico de Siever está reproduzido na Fig. 8-1. As solubilidades estão indicadas sob forma de logaritmos e as temperaturas como inversos da temperatura absoluta. A razão deste procedimento é a forma da Eq. (8-3):

$$\log K = -\frac{\Delta H}{2,303 R} \left(\frac{1}{T} \right) + C = -A \frac{1}{T} + C$$

onde A é uma constante igual a $\Delta H/2,303 R$. Esta é uma equação de uma reta com inclinação negativa, se $\log K$ e $1/T$ são as variáveis. Os dados de Siever, com exceção de alguns pontos, satisfazem claramente esta condição.

Quando os dados são colocados no gráfico e traçamos a reta que melhor se encaixa entre eles, a inclinação da reta é igual a $-\Delta H/2,303 R$. Assim, o ΔH , expresso em $Kcal/mol$, pode ser determinado multiplicando-se a inclinação por 0,00458. Na Fig. 8-1, a inclinação é 1.132, e o ΔH para o quartzo em solução é, portanto,

$$1.132 \times 0,00458 = 5,18 \text{ kcal/mol}$$

Este número pode ser utilizado para obter a entalpia de formação do $H_4SiO_4(aq)$: do Apêndice VIII, o valor de ΔH^0 para $SiO_2(qz)$ é $-217,6$ kcal e para $2H_2O$ é $-136,6$ kcal; o número para $H_4SiO_4(aq)$ deve ser 5,18 kcal mais positivo do que a soma dos números acima, ou seja, $-349,1$ kcal.

Este é o método amplamente utilizado para obter as mudanças de entalpia para reações e entalpias de formação que seriam difíceis de serem medidas diretamente.

8-3. VARIAÇÕES DE K COM A TEMPERATURA QUANDO ΔH NÃO É CONSTANTE

Até agora assumimos que ΔH permanece constante com a temperatura. Para a maioria das reações esta premissa é satisfatória se a variação de temperatura não ultrapassa algumas dezenas de graus e, para muitas reações, a variação não é maior do que 1 ou 2 por cento, mesmo para variações de temperatura de algumas centenas de graus. Algumas vezes, porém, a variação de ΔH com a temperatura torna-se importante: quando uma maior precisão é necessária, quando consideramos variações de algumas centenas de graus, ou quando a reação apresenta uma variação excepcional de ΔH com pequenas variações de temperatura. Nestes casos, devemos voltar à Eq. (8-2) e integrá-la com ΔH dentro do sinal de integração e não fora:

$$\int d \ln K = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

Para calcularmos a integral, precisamos de um meio para exprimir ΔH em função de T .

Para conseguir isto, lembremos a definição de calor específico molar ou capacidade calorífica: a quantidade de calor necessária para modificar a temperatura de 1 mol de uma substância de $1^\circ C$. A substância absorve o calor quando sua temperatura sobe e sua entalpia é, conseqüentemente, aumentada; assim, podemos reformular a definição: o calor específico molar (a pressão constante) é o coeficiente de variação de entalpia com a temperatura. Em símbolos,

$$c_p = \frac{dH}{dT}$$

O índice p significa que o calor específico é considerado à pressão constante. Numa mistura em reação, podemos considerar que o calor específico dos reagentes, num membro, como sendo somados, e o dos produtos da reação também como somados;

assim, esta última soma menos a soma anterior é a variação de calor específico com o decorrer da reação, que representaremos por Δc_p . Daí segue que

$$\Delta c_p = \frac{d\Delta H}{dT} \quad (8-5)$$

A partir desta equação, podemos determinar ΔH por integração

$$\Delta H = \int \Delta c_p dT \quad (8-6)$$

desde que Δc_p possa ser expressa como função da temperatura. Felizmente conhecemos os calores específicos de muitas substâncias e podemos exprimi-los como um polinômio em T com coeficientes determinados empiricamente. A fórmula geral é

$$\Delta c_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (8-7)$$

onde a , b e c são constantes determinadas experimentalmente. Combinando equações deste tipo para as substâncias numa mistura em reação, obtemos

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots \quad (8-8)$$

onde Δa , Δb e Δc são as diferenças obtidas somando-se as constantes para os produtos e subtraindo-se as dos reagentes. A equação (8-8) pode ser substituída na equação (8-6), podendo-se, então, integrar

$$\Delta H = A + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \dots \quad (8-9)$$

onde A é a constante de integração. Finalmente, esta expressão de ΔH pode ser usada na Eq. (8-2), cuja integração nos dá

$$\begin{aligned} \log K &= \frac{1}{2,303 R} \int \frac{\Delta H}{T^2} dT \\ &= \frac{1}{4,58} \left(-\frac{A}{T} + \Delta a \ln T + \frac{1}{2} \Delta bT + \dots - C \right) \end{aligned} \quad (8-10)$$

onde C é a constante da segunda integração.

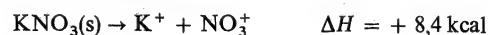
A Eq. (8-10) é a expressão geral da variação de K com a temperatura. A fim de usá-la, três coisas são necessárias: (1) devem ser conhecidos os calores específicos de todas as substâncias envolvidas; (2) ΔH deve ser determinado experimentalmente a uma temperatura certa para se calcular a constante A ; (3) K deve ser determinado experimentalmente a uma temperatura certa com a finalidade de calcular a constante C . Para muitas reações de interesse geoquímico, estas quantidades não são todas conhecidas e, havendo necessidade, deve-se recorrer à Eq. (8-3), mais simples, porém menos precisa.

8-4. VARIAÇÕES DE ENTALPIA COMO MEDIDA DA REATIVIDADE

No Capítulo 1, estabelecemos como o mais importante objetivo da geoquímica a capacidade de prever o que acontece quando uma substância é misturada com outra. Haverá uma reação ou as substâncias coexistirão em equilíbrio químico? A

primeira vista parece que as variações de entalpia são a chave da resposta a tais questões, pois reações exotérmicas com frequência realizam-se espontaneamente, enquanto que os processos endotérmicos geralmente não ocorrem, a não ser que se forneça energia. Além disso, quanto mais exotérmica é uma reação (quanto mais alto é o seu ΔH negativo), tanto mais ativamente ela decorrerá. A reação hidrogênio-oxigênio, por exemplo, é fortemente exotérmica e realiza-se com explosão violenta se é detonada por uma chama ou uma faísca. A reação entre água e dióxido de carbono, formando ácido carbônico, por outro lado, é apenas medianamente exotérmica e atinge o equilíbrio sem nenhuma indicação evidente de que uma reação se realiza completamente.

Parece natural dizer que a energia disponível numa mistura em reação determina quão facilmente e quão violentamente a reação ocorrerá. Isto está de acordo com os nossos preconceitos intuitivos, derivados de nossa experiência com sistemas mecânicos, onde, em geral, a energia disponível determinará se um certo processo será espontâneo e quanto trabalho ou calor podemos esperar obter. Refletindo um pouco, verificamos que esta generalização não pode ser totalmente verdadeira quando aplicada a processos químicos. Algumas reações são espontâneas, a despeito do fato de serem endotérmicas; por si só, elas extraem o calor necessário do ambiente, resfriando objetos adjacentes a um nível inferior à temperatura do sistema. Um bom exemplo é a ionização do nitrato de potássio; quando este sal é agitado dentro da água, o recipiente se resfria rapidamente por causa da reação

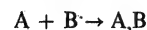


que absorve calor do meio. Muitos outros processos de solução são análogamente endotérmicos. A variação de entalpia, portanto, não é um meio infalível de avaliar a tendência de uma reação se desenvolver.

Permanece válido que, para muitas reações, a intensidade de variação da entalpia indica, pelo menos a grosso modo, a reatividade. Na ausência de outros dados, as variações de entalpia podem ser usadas bastante satisfatoriamente para fazer previsões sobre o comportamento de substâncias não-comuns. Deve-se esperar, portanto, que uma grandeza relacionada à entalpia dê-nos a condição necessária para fazer previsões exatas. Esta grandeza é denominada energia livre.

8-5. ENERGIA LIVRE: DEFINIÇÃO

Para saber por que a entalpia não é o único fator de importância no desenvolvimento de uma reação, imaginemos um processo no qual não há variação de entalpia. Temos dois gases em recipientes separados por uma partição; removemos a partição e os gases se misturam. Se representarmos um gás por A, o outro por B, e a mistura por A,B, a "equação" para o processo será



A experiência é ideal porque assumimos que A e B comportam-se como gases perfeitos; esta não é uma hipótese correta a não ser quando a pressão é baixa. A mistura de dois gases perfeitos não implica em variação da energia, de modo que podemos escrever para a reação $\Delta H = 0$. A despeito da ausência de energia envolvida, a reação desenvolve-se fácil e espontaneamente.

Por que ela se realiza? Porque a mistura representa um estado de maior desordem ou mais ao acaso, ou ainda um estado de maior probabilidade do que os dois gases puros separados. A partir de experiências corriqueiras, sabemos que processos naturais tendem a produzir arranjos desordenados a partir de arranjos ordenados; pense, por exemplo, quão rapidamente uma perfeita pilha de papéis é espalhada por uma rajada de vento, quão facilmente o arranjo ordenado das partículas de um cristal desaparece quando o sal é dissolvido na água, quão eficientemente um processo de decomposição destrói a complexa estrutura organizada de um animal morto. A mistura de dois gases é um simples exemplo de um modelo geral na natureza. Independentes das variações de energia, os processos naturais desenvolvem-se espontaneamente a partir de estados de ordem no sentido de estados de desordem, e esta tendência no sentido da desordem é o outro fator, ao lado da entalpia, que faz as reações químicas se realizarem.

Para dar a esta tendência no sentido da desordem uma expressão simbólica, vamos supor por tentativa que qualquer elemento ou composto possui um certo "grau de desordem", que representamos por D . Então, numa reação química, o grau de desordem dos produtos pode ser maior ou menor que o dos reagentes; em outras palavras, imaginamos que D aumenta ou diminui quando se dá a reação. Como D aumenta para a mistura de dois gases (ou para qualquer outro processo espontâneo que não envolva variação de entalpia), podemos escrever



onde X é um número para o qual não assumimos ainda unidades. Note que um processo espontâneo é caracterizado por um valor *positivo* de ΔD , ao passo que um processo espontâneo que envolve variação de entalpia, porém não muita variação na desordem, é caracterizado por um valor *negativo* de ΔH .

Considere agora uma reação na qual tanto a entalpia como o grau de desordem sofrem variação substancial. Se a variação da entalpia for negativa ($\Delta H = -Y$) e a variação do grau de desordem for positiva ($\Delta D = +X$), ambos os fatores tenderão a fazer com que a reação se realize espontaneamente (a queima de gasolina é um bom exemplo). Para colocar isto sob a forma de símbolos, necessitamos de uma combinação de ΔH e ΔD que expresse a soma dos efeitos dos dois fatores. Como estamos acostumados a utilizar um valor negativo de ΔH para indicar um processo exotérmico, precisamos imaginar para ΔD um aumento deste valor negativo quando os dois fatores variam conjuntamente:

$$\text{Tendência da reação} = \Delta H - \Delta D = -Y - (+X) = -Y - X$$

Numa reação com uma variação negativa da entalpia e também com uma variação negativa do grau de desordem, os dois fatores variam um em sentido contrário ao do outro. Quando a variação de entalpia é suficientemente grande, a reação pode realizar-se a despeito da diminuição na desordem (a reação de H_2 e O_2 para formar vapor de H_2O é um exemplo):

$$\text{Tendência da reação} = \Delta H - \Delta D = -Y - (-X) = -Y + X \quad \text{onde } Y > X$$

Para um processo com variação positiva da entalpia (uma reação endotérmica, por exemplo, a dissolução de um sal em água), a reação pode ainda ser espontânea desde que ΔD seja maior do que ΔH :

$$\text{Tendência da reação} = \Delta H - \Delta D = +Y - X \quad \text{onde } X > Y$$

Conseqüentemente, uma combinação de ΔH e um valor negativo de ΔD fornece uma grandeza, "tendência da reação", a qual é negativa para *qualquer* processo espontâneo, qualquer que seja a combinação de variação de entalpia e variação do grau de desordem.

A primeira vista, tudo isto parece muito vago. Se necessitamos de uma expressão para a tendência da reação como uma combinação de duas grandezas, por que não somar simplesmente as duas grandezas e adotar um sinal positivo para ambas quando variam no mesmo sentido de fazer que uma reação se desenvolva? Seria inteiramente razoável fazê-lo, mas, por acidente histórico, o assunto não se desenvolveu deste modo. Os sinais negativos do último parágrafo foram introduzidos para tornar a linguagem de acôrdo com o modo pelo qual as equações termodinâmicas são tradicionalmente escritas. Repetindo: buscamos uma grandeza que expressará a tendência de uma reação se desenvolver; achamos um sinal negativo para a grandeza quando a reação é espontânea; representamos a grandeza como uma combinação da variação da entalpia, a qual é negativa para processos espontâneos, com a variação do grau de desordem, que é positiva para um processo espontâneo; assim, escrevemos a soma como $\Delta H - \Delta D$ em lugar de $\Delta H + \Delta D$.

Agora, para transformar as expressões acima para a linguagem usual da termodinâmica, a quantidade denominada "tendência da reação" é a variação da energia livre, simbolizada por ΔF . É uma espécie de ΔH modificado — uma quantidade que inclui grau de desordem bem como variação de energia e, conseqüentemente, propicia um meio mais preciso, em lugar de aproximado, de prever se uma reação se realiza e em que intensidade ela se realiza. Como ΔH , ΔF é uma quantidade de energia medida em calorias ou quilocalorias.

A grandeza ΔD é de difícil compreensão. Como podemos correlacionar números a um conceito tão vago como o do "grau de desordem"? Mais especificamente, como pode este conceito ser representado como uma quantidade de energia — como deveria ser, desde que, ΔF e ΔH são expressos em termos de energia? A resposta é longa demais para uma discussão completa neste momento; uma explicação parcial é dada no Apêndice XI. Tudo que necessitamos no momento é observar que a aferição do grau de desordem na termodinâmica é uma grandeza denominada *entropia* que não é por si própria um termo de energia, mas um quociente da energia pela temperatura absoluta. A variação de entropia numa reação é representada por ΔS ; como ΔF e ΔH , ΔS é a diferença entre as somas das entropias para os produtos e dos reagentes. Para transformar a variação de entropia em quantidade de energia, necessitamos apenas multiplicá-la pela temperatura absoluta:

$$\Delta D = T \Delta S$$

(Podemos esquecer a grandeza ΔD daqui para diante; o conceito que ela expressa é universalmente representado pelo produto $T \Delta S$; ΔD foi aqui introduzido apenas como uma ferramenta temporária.)

As equações para a "tendência da reação" podem agora ser reescritas sob sua forma usual:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (8-11)$$

A grandeza hipotética F para uma substância simples pode ser expressa análogamente

$$F = H - TS \quad (8-12)$$

Em apresentações formais do assunto, esta é a *equação de definição* da energia livre.

Partindo desta equação, poderíamos ter demonstrado que uma grandeza assim definida teria as propriedades desejáveis apontadas acima; mas isto seria menos claro, senão menos lógico, do que iniciar apresentado a necessidade do conceito e então retroceder no sentido de obter a equação.

A grandeza ΔS , variação da entropia, tem grande importância na termodinâmica. Os números desta grandeza são determinados para uma dada reação, supondo que a reação possa ser considerada como reversível — muito lenta e de modo que a reação possa, a qualquer momento, ser invertida por uma ligeira alteração das condições externas. Nestas circunstâncias ideais, a variação de entropia é definida como sendo o calor absorvido na reação dividido pela temperatura absoluta:

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

Quando uma reação se desenvolve com alguma irreversibilidade, como sucede atualmente, com todas as reações, o calor absorvido é menor, mas a variação de entropia permanece a mesma. Conseqüentemente, a variação de entropia é uma propriedade da mistura em reação e não depende do modo pelo qual a reação é feita. A intensidade da variação de entropia (como a intensidade de ΔD nos parágrafos precedentes) é uma medida da variação do grau de desordem produzida pela reação. Nós não teremos a oportunidade de utilizar muito, neste livro, a entropia, de modo que deixamos sua definição nesta forma incompleta. Métodos de cálculo de entropia e de utilização de entropia em cálculos são discutidos no Apêndice XI.

A grandeza ΔF , por outro lado, será muito utilizada neste e nos subseqüentes capítulos. Como ela expressa a capacidade de as substâncias reagirem e a intensidade com que estas reações têm lugar, ela tem um importante papel quando se quer resumir e fazer previsões sobre uma grande variedade de processos geoquímicos.

8-6. ENERGIA LIVRE: CONVENÇÕES E RESTRIÇÕES

Energia livre, sob a forma pela qual utilizamos a expressão, refere-se apenas a processos que se realizam a temperatura e pressão constantes. Ela pode também ser definida para processos a volume constante e as energias livres assim definidas são freqüentemente úteis (ver energia livre de Helmholtz, Apêndice XI). Poder-se-ia também referir a definição a processos adiabáticos em lugar de processos isotérmicos, embora isto não seja geralmente feito. A maioria dos processos geoquímicos, para os quais o conceito de energia livre é útil, realizam-se sob condições de pressão aproximadamente constantes e as energias livres fornecidas em tabelas sempre se referem à temperatura constante, de modo que estas são condições adequadas à nossa investigação.

Da mesma forma que para entalpias, os valores de energias livres são conhecidos apenas como quantidades relativas, nunca como absolutas. Tudo que se pode obter de uma experiência é uma *diferença* de entalpia e uma *diferença* de energia livre entre os produtos e os reagentes de um processo químico. Lidamos apenas com ΔF e ΔH , nunca com F e H propriamente.

As energias livres, como as entalpias, são expressas em calorias ou quilocalorias. A convenção de sinal é análoga: energia livre negativa significa energia desenvolvida;

energia livre positiva significa energia absorvida. Conseqüentemente, a variação de energia livre para a reação entre hidrogênio e oxigênio a 25°C e 1 atm é



e a variação de energia livre para a decomposição da água em seus constituintes é

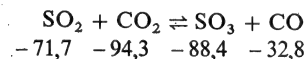


De modo análogo às entalpias, também as variações de energia livre dependem dos coeficientes de uma reação; por isso, a equação precedente poderia ser escrita



8-7. ENERGIAS LIVRES DE FORMAÇÃO

A energia livre de formação de um composto é a variação de energia livre que se dá quando da formação de um mol do composto a partir de seus elementos. Tais energias livres são importantes porque podem ser adicionadas e subtraídas para determinar as variações de energia livre de reações, exatamente da mesma forma pela qual os calores de formação podem ser utilizados para calcular variações de entalpia (Sec. 8-1). Por exemplo, as energias livres de formação de quatro substâncias envolvidas nas reações seguintes estão escritas abaixo das fórmulas:



e a variação de energia livre para a reação é calculada somando os valores para os produtos e deles subtraindo a soma dos valores para os reagentes:

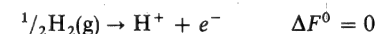
$$\Delta F = -88,4 - 32,8 + 71,7 + 94,3 = -44,8 \text{ kcal}$$

Por convenção, salvo especificação em contrário, a energia livre de formação de um composto refere-se a uma reação entre seus elementos realizada a 25°C e 1 atm de pressão e assume-se que os elementos estão inicialmente nas suas formas mais estáveis sob estas condições. Conseqüentemente, o valor -71,7 kcal é a energia livre de formação de 1 mol de gás SO₂ numa reação a 25°C e 1 atm entre gás O₂ e enxôfre ortorrômbico; em média apreciável, a reação não se realiza efetivamente, sob estas condições, mas a energia pode ser calculada a partir de determinações feitas a temperaturas mais altas. O oxigênio, a partir do que o composto se forma, é admitido como O₂ gasoso e o enxôfre admitido como ortorrômbico (ao invés de monoclinico), pois estes são os estados mais estáveis dos dois elementos nas condições especificadas. Para reações envolvendo mercúrio, o elemento seria admitido como líquido; o ferro seria sólido (na forma cristalina denominada ferro-alfa), a bromina seria líquida, o nitrogênio gás diatômico N₂ etc. Diz-se que os elementos nestas formas estáveis estão em seus *estados-padrão* e as energias livres dos compostos assim rigidamente definidas são denominadas *energias livres de formação-padrão*. Estas energias, representadas por ΔF_f° , são comumente fornecidas em tabelas (Apêndice VIII).

Para as substâncias em solução, as energias livres de formação são convencionalmente referidas a atividades de 1 mol/litro. Assim, para H₂S como um gás puro e em solução aquosa, escrevemos



O símbolo S_{rh} significa enxôfre ortorrômbico, H₂(g) significa gás hidrogênio a 1 atm, H₂S(aq) significa H₂S dissolvido com uma atividade de 1M, F_f° significa energia livre de formação padrão e está subentendida uma temperatura de 25°C. Para íons em solução é necessária uma convenção suplementar, pois os íons nunca são produzidos isoladamente. Podemos determinar, por exemplo, a variação da energia livre na reação $\text{Na} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, mas não nos processos separados $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$ ou $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$. Isto significa que devemos dar um valor arbitrário de energia livre a algumas reações de ionização e, a partir daí, outras ionizações serão referidas a estes valores. A convenção universalmente adotada é:



O símbolo H⁺ indica íon hidrogênio a uma atividade de 1M e o símbolo e⁻ refere-se ao elétron removido do átomo de hidrogênio.

Consideramos então todos os elementos em seus estados-padrão e o íon hidrogênio a uma atividade unitária como tendo zero energias livres de formação. Num sentido absoluto, isto está errado, mas, como estamos lidando com energias livres relativas, esta convenção é prática. As energias livres de formação padronizada, indicadas no Apêndice VIII, estão baseadas nesta regra.

8-8. ENERGIA LIVRE COMO CRITÉRIO DE EQUILÍBRIO

Ao contrário das entalpias, as variações de energia livre podem ser utilizadas para determinar com precisão quão longe uma mistura de reação está do equilíbrio — em outras palavras, se as substâncias reagirão e até onde. As regras são muito simples:

Se $\Delta F < 0$, a reação se processará espontaneamente (embora a velocidade possa ser tão baixa que, aparentemente, não haja reação)

Se $\Delta F > 0$, não poderá haver reação, a não ser que se forneça energia de uma fonte externa

Se $\Delta F = 0$, a mistura de reação estará em equilíbrio.

Regras semelhantes não podem ser válidas para variações de entalpia, uma vez que certas reações endotérmicas (para as quais $\Delta H > 0$) dão-se espontaneamente. Tais reações endotérmicas teriam um ΔF negativo, mas um $T \Delta S$ positivo [Eq. (8-11)] numericamente maior do que ΔF , de forma que o ΔH seria positivo. Estas reações não são comuns e, de uma forma geral, um ΔF negativo significa um ΔH negativo, principalmente se ΔF é um número grande, digamos maior do que 10 kcal. Mas o ΔF tem uma vantagem sobre o ΔH no sentido de fornecer uma medida exata da posição da reação com referência ao equilíbrio, enquanto que o ΔH fornece apenas uma indicação grosseira.

Dois exemplos ilustrarão o uso da energia livre como critério de equilíbrio. A reação entre enxôfre e oxigênio tem um ΔF grande e negativo,



Isto significa que a mistura de enxôfre e oxigênio está longe do equilíbrio; uma vez iniciada, a mistura reagirá até que uma ou outra das substâncias seja quase completamente convertida em SO_2 . A reação entre hidrogênio e iodo, por outro lado, tem uma pequena energia livre positiva:



Dai, uma mistura de gás hidrogênio a 1 atm, gás de iodo de hidrogênio a 1 atm e iodo sólido, estaria aproximadamente em equilíbrio; uma pequena quantidade do iodo de hidrogênio tenderia a dissociar-se em seus elementos, mas a maior parte dêste compostos estaria ainda presente quando o equilíbrio fôsse estabelecido.

8-9. RELAÇÃO ENTRE VARIAÇÃO DE ENERGIA LIVRE E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Se a grandeza do ΔF serve para medir quão longe uma certa mistura está do equilíbrio, ela deve, obviamente, ter uma relação simples com a constante de equilíbrio, pois a constante tem a finalidade de fornecer o mesmo tipo de informação. A relação é expressa por uma outra fórmula, cuja derivação é dada no Apêndice XI:

$$\Delta F = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{[Y]^y [Z]^z \dots}{[B]^b [D]^d \dots} \quad (8-13)$$

onde o quociente do último termo refere-se a uma equação química geral:



em que B, D etc., são fórmulas químicas e b, d etc. são coeficientes; os colchêtes indicam atividades e K_a é a constante de equilíbrio expressa em termos de atividades (e não concentrações). No caso especial em que todas as substâncias estão presentes a uma atividade unitária — 1M para substâncias em solução, 1 atm de pressão para os gases, os sólidos e líquidos considerados como compostos puros —, a equação toma uma forma mais simples. O quociente é então 1 e seu logaritmo é zero, de forma que

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_a \quad (8-15)$$

A 25°C ,

$$\begin{aligned} \Delta F^0 &= -2,303 \times 1,99 \times 298 \times \log K_a \\ &= -1,364 \log K_a \quad \text{para } \Delta F^0 \text{ em cal} \\ &= -1,364 \log K_a \quad \text{para } \Delta F^0 \text{ em kcal} \end{aligned}$$

O expoente em ΔF^0 indica que se trata da variação de energia livre da reação que se daria se todas as substâncias estivessem presentes à atividade unitária; é chamada a *variação de energia livre padrão* da reação.

Calculemos, por exemplo, a variação de energia livre padrão a 25°C da reação



A constante de equilíbrio já foi vista anteriormente (Sec. 1-5):

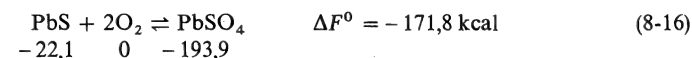
$$K = [Ca^{++}] [SO_4^{--}] = 3,4 \times 10^{-5}$$

Em discussões anteriores esta constante foi considerada como um produto de concentrações; na realidade, este número se refere às atividades. Se estivermos lidando com uma solução de $CaSO_4$ em água pura, as concentrações de Ca^{++} e SO_4^{--} são tão pequenas que a diferença entre concentrações e atividades é insignificante. A variação de energia livre é

$$\begin{aligned} \Delta F^0 &= -RT \ln K_a = -1,364 \log 3,4 \times 10^{-5} \\ &= -1,364 (-4,47) = +6,1 \text{ kcal} \end{aligned}$$

O valor positivo significa que a reação tende ao sentido da esquerda quando todas as substâncias estão em atividades unitárias, i.e., com o $CaSO_4$ sólido e com os dois íons Ca^{++} e SO_4^{--} cada um a uma atividade de 1M. Isto, naturalmente, está de acordo com os resultados de experiência de laboratório: numa solução contendo tão altas concentrações de Ca^{++} e SO_4^{--} , o $CaSO_4$ sólido (sob a forma de gesso) precipitará rapidamente até que se estabeleça o equilíbrio.

Como um segundo exemplo, consideremos a oxidação da galena em anglesita:



Dai, o ΔF^0 é calculado subtraindo-se a energia livre de formação do PbS da do $PbSO_4$. Para determinarmos a constante de equilíbrio,

$$\Delta F^0 = -RT \ln K = -1,364 \log K = -171,8$$

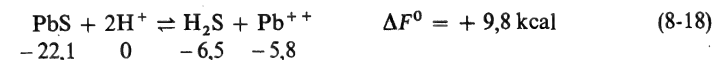
assim,
$$\log K = \frac{+171,8}{1,364} = +125$$

e
$$K = 10^{125}$$

Tanto o alto valor negativo de ΔF^0 quanto o enorme expoente de K indicam que esta reação se completa praticamente para a direita. Para a reação



por outro lado, $\log K$ é $-26.100/1,364$, ou $-19,2$ e o $K = 10^{-19,2}$; aqui, o grande valor positivo de ΔF^0 e o grande expoente negativo de K indicam que esta reação se acha fortemente deslocada para a esquerda. Para a reação



o $\log K = -9,8/1,364$, ou $-7,3$ e $K = 10^{-7,3}$. Aqui, o pequeno valor positivo de ΔF^0 e o pequeno expoente de K indicam que a reação está deslocada para a esquerda, mas que todas as quatro substâncias podem coexistir em quantidades apreciáveis no equilíbrio — como é indicado pelas observações experimentais de que o sulfeto de chumbo precipita quando se passa uma corrente de H_2S através de uma solução ácida de um sal de chumbo e que uma quantidade detectável de H_2S é liberada quando se joga um ácido forte sobre a galena. Generalizando estes valores, podemos dizer que uma reação está próxima do equilíbrio quando o ΔF^0 é menor do que, aproximadamente, 10 kcal.

8-10. VARIAÇÕES DE ENERGIA LIVRE PARA ATIVIDADES NÃO UNITÁRIAS

Para calcularmos o ΔF das misturas em reação com atividades quaisquer, voltemos à Eq. (8-13). Um exemplo conveniente é a última reação ilustrada no parágrafo precedente, para a qual a Eq. (8-13) seria

$$\Delta F = -RT \ln K + RT \ln \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{Pb}^{++}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$= \Delta F^0 + 1.364 \log \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{Pb}^{++}]}{[\text{H}^+]^2}$$

Tentemos primeiramente um cálculo para $[\text{H}^+] = 10^{-3}M$, deixando $[\text{H}_2\text{S}]$ e $[\text{Pb}^{++}]$ a $1M$:

$$\Delta F = 9.800 + 1.364 \log \frac{1 \times 1}{10^{-6}} = 9.800 + 6 \times 1.364 = +18.000 \text{ cal}$$

Em outras palavras, diminuindo a acidez, a reação se desloca para a esquerda, o que seria de se esperar em consequência da regra de Le Chatelier. Em seguida, tentaremos igualar tanto o $[\text{H}_2\text{S}]$ como o $[\text{Pb}^{++}]$ a $10^{-4}M$, enquanto que $[\text{H}^+]$ é igualado a $1M$:

$$\Delta F = 9.800 + 1.364 \log 10^{-8} = 9.800 - 8 \times 1.364 = -1.100 \text{ cal}$$

Vemos daí que, mantendo a concentração dos produtos suficientemente baixa, a reação terá uma energia livre negativa, o que fará que a mesma tenda a se deslocar para a direita, como é evidenciado pelo cheiro de H_2S quando pingamos uma gota de HCl sobre a galena.

8-11. VARIAÇÕES DE ENERGIA LIVRE A OUTRAS TEMPERATURAS

Dada a variação de energia livre padrão para uma reação a 25°C , como podemos determinar a variação a 100°C ? À primeira vista, parece que a Eq. (8-15) forneceria diretamente este valor:

$$\Delta F = -4,58 T \log K$$

A dificuldade está no fato de que aqui o ΔF é expresso como uma função de $\log K$ bem como de T , e $\log K$ varia tão rapidamente como ΔF quando a temperatura sobe. Consequentemente, esta equação *não pode ser usada diretamente* para calcular a variação de ΔF com a temperatura.

Se, no entanto, pudermos encontrar uma expressão para $\log K$ a várias temperaturas, a equação nos permitiria converter esta expressão em valores numéricos de ΔF . Já lidamos com uma expressão deste tipo anteriormente: Eq. (8-3), no caso em que ΔH pode ser considerada constante, ou Eq. (8-10), se ΔH varia com a temperatura. Da Eq. (8-10), a expressão mais geral de ΔF como função da temperatura seria:

$$\frac{\Delta F}{T} = -4,58 \log K = - \int \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

ou

$$\Delta F = A - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \dots + CT \quad (8-19)$$

Para muitas reações o termo T^2 é desprezível, de formas que a equação se reduz a uma forma mais simples:

$$\Delta F = A + BT \log T + CT \quad (8-20)$$

onde B indica $-2,303\Delta a$. Nas tabelas (ver referências do fim deste capítulo), os ΔF são freqüentemente indicados como valores de A , B e C para serem usados nesta equação.

Um outro método (na realidade, equivalente ao anterior para o caso de ΔH constante) é utilizar a Eq. (8-11). Podemos calcular o valor de ΔS para uma reação a partir das entropias indicadas nas tabelas (por exemplo, Apêndice VIII) e a diferença entre ΔH e $T\Delta S$ nos dá o valor da energia livre para qualquer valor de T . Este é um método simples e rápido para fazer estimativas aproximadas, mas não é muito preciso, especialmente para largas faixas de temperatura, pois tanto o ΔH como o ΔS podem apresentar considerável variação com a temperatura.

Como um exemplo destes cálculos, consideremos a reação:



Para a energia livre padrão da reação, Kubaschewski e Evans (1958) dão:

$$A = 40,500 \quad B = 3,92 \quad C = -29,5$$

para temperaturas entre 298 e 1356°K . Substituindo na Eq. (8-20), obtemos:

$$\Delta F = 40,500 + 3,92 T \log T - 29,5 T$$

Daí, a 25°C :

$$\Delta F = 40,500 + 3,92 \times 298 \times 2,474 - 29,5 \times 298 = 34,600 \text{ cal}$$

e a 400°C :

$$\Delta F = 40,500 + 3,92 \times 673 \times 2,828 - 29,5 \times 673 = 28,100 \text{ cal}$$

Ou então, fazendo o cálculo com a Eq. (8-11), determinamos os valores de ΔH e S para as três substâncias dadas por Kubaschewski e Evans:

	$\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2$			
ΔH	-40,0	0	0	$\Delta H_{\text{reação}} = +40,0 \text{ kcal}$
S	22,4	15,9	24,5	$\Delta S_{\text{reação}} = +18,0 \text{ kcal}$

Daí

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S = 40,0 - 0,018 T$$

A 25°C :

$$\Delta F = 40,0 - 0,018 \times 298 = 34,6 \text{ kcal}$$

e a 400°C :

$$\Delta F = 40,0 - 0,018 \times 673 = 27,9 \text{ kcal}$$

Neste caso, o cálculo mais simples, desprezando a variação de ΔH e ΔS com a temperatura, fornece um valor de ΔF apenas 200 cal ($28.100 - 27.900$) diferente daquele calculado com maior precisão obtido da Eq. (8-20).

8-12. VARIAÇÕES DE ENERGIA LIVRE A OUTRAS PRESSÕES

A variação da energia livre com a pressão é obtida a partir de uma simples relação,

$$\frac{d\Delta F}{dP} = \Delta V \quad (8-21)$$

onde ΔV é a variação global de volume durante a reação. Qualitativamente, se o volume diminui (ΔV negativo), esta equação indica que a variação da energia livre deve tornar-se menor (menos positiva ou mais negativa) com o aumento da pressão. Em outras palavras, a reação é deslocada para a direita, na direção da diminuição de volume, como exige a regra de Le Chatelier. Para utilizar a equação quantitativamente, devemos determinar um modo de expressar ΔV em função de P e integrar.

8-13. USOS E LIMITAÇÕES DOS CÁLCULOS DE ENERGIA LIVRE

Na realidade, introduzindo o conceito de variação de energia livre, desenvolvemos um outro método para descrever a tendência de uma mistura para reagir. O primeiro método foi a constante de equilíbrio, de onde podemos deduzir as relações de concentração que existem no equilíbrio e, assim, determinar em que sentido uma mistura deve reagir a fim de atingir o equilíbrio. A variação da energia livre padrão nos dá o mesmo tipo de informação, pois ela indica, pelo seu sinal e pela sua grandeza, se uma mistura com concentrações unitárias reagirá num sentido ou noutro e até onde. O que se ganhou com a introdução deste segundo método?

As energias livres têm duas vantagens: elas são aditivas e requerem menos espaço nas tabelas. Para combinarmos energias livres em reações parciais ou em reações que seguem uma a outra, precisamos apenas somar ou subtrair, enquanto que as constantes de equilíbrio devem ser multiplicadas ou divididas. Nas tabelas, uma determinada constante de equilíbrio deve corresponder a cada reação, enquanto que as energias livres de formação relacionadas numa lista resumida podem ser utilizadas para calcular as variações de energia livre (e, conseqüentemente, as constantes de equilíbrio) de um grande número de reações.

As energias livres nos dão uma medida quantitativa da *estabilidade*, um conceito já discutido anteriormente em certa profundidade (Sec. 1-7). Uma mistura de substâncias tal que todas as possíveis reações entre elas apresentam energia livre igual a zero não pode mudar, sendo, conseqüentemente, estável; uma mistura permitindo reações com variações de energia livre negativas seria instável e a grandeza das possíveis variações de energia livre indicaria o grau de instabilidade. Como fizemos nas discussões precedentes, devemos acentuar que tal tipo de estabilidade refere-se somente a *possíveis* variações de energia e não à proporção com que estas variações de energia ocorrem na realidade. Um pedaço de carvão exposto ao ar é aparentemente estável, mas a estabilidade é devida somente à lentidão com que o carvão reage com o oxigênio a temperaturas ambientes. Por outro lado, um pedaço de quartzo é estável em contato com o ar, mas por uma razão diferente, pois não existem reações possíveis entre o quartzo e os componentes do ar que dêem variações negativas de energia livre. Neste livro, “estabilidade” ou “estabilidade real” serão sempre referidas à estabilidade com relação a variações de energia, e a estabilidade aparente de algumas misturas, devida à baixa velocidade de reação, será chamada de metastabilidade.

A incapacidade de fornecer qualquer informação sobre as velocidades de reação é uma das severas limitações da aplicação do conceito de energia livre na geoquímica. Uma segunda limitação é imposta simplesmente pela falta de dados: não se conhecem as energias livres da maioria dos silicatos com os quais um geólogo deve lidar e um cálculo das energias livres a altas temperaturas é consideravelmente prejudicado pela carência de valores de calores específicos referentes às substâncias de interesse geológico. Uma terceira limitação muito séria é o fato de que muitos processos geológicos dão-se em sistemas “abertos”, sistemas nos quais há uma contínua adição ou subtração de matéria do exterior, de forma que o verdadeiro equilíbrio químico não pode ser atingido; consideremos o movimento de um fluido através de um veio, ou o movimento de um gás através de um orifício vulcânico, por exemplo. Mesmo quando a vazão não é um fator importante, a lentidão das reações e a imperfeição da mistura podem impedir a consecução do equilíbrio, como é óbvio em solos imaturos e inclusões semidigeridas nos granitos. A despeito destas restrições, veremos que o raciocínio baseado em energia livre e equilíbrio ajuda a estabelecer os limites dos processos geológicos, indicando, pelo menos, quais são as reações possíveis e quais as impossíveis. Em áreas restritas da geologia, principalmente na sedimentação química e na cristalização dos magmas, o raciocínio baseado no conceito de equilíbrio pode ser estendido levando a previsões mais exatas que podem ser verificadas experimentalmente, comparando-as com os fenômenos naturais.

8-14. POTENCIAL QUÍMICO, FUGACIDADE E ATIVIDADE

A idéia incorporada na energia livre como uma medida de equilíbrio pode ser expressa de diversas maneiras. Alguns dos termos habitualmente usados para descrever situações particulares serão discutidos nesta seção.

Tendência de Escape

Consideremos um tipo simples de equilíbrio, como seja o existente entre água límpida e vapor d'água num recipiente fechado. Uma condição para que exista equilíbrio pode ser expressa dizendo que, se uma pequena quantidade do líquido for evaporada ou uma pequena quantidade de vapor condensada, a variação de energia livre é igual a zero. Esta é uma formulação conveniente do pré-requisito para existência do equilíbrio, mas para diversas outras finalidades, outras formulações são, com frequência mais convenientes.

Numa linguagem qualitativa, podemos imaginar a água líquida como capaz de evaporar ou como tendendo a evaporar-se ou ainda como procurando “escapar” da fase líquida para a fase vapor. Assim, podemos dizer que a água tem uma certa *tendência de escape* em relação ao vapor. Análogamente, podemos descrever o vapor como tendo uma certa tendência de escape em relação ao líquido. A condição de equilíbrio será, então, que ambas as tendências de escape sejam iguais. Se a temperatura aumenta, a tendência de escape do líquido aumenta mais que a do vapor, de modo que uma quantidade adicional de líquido deve evaporar a fim de que o equilíbrio seja reestabelecido.

Como uma medida da tendência de escape, podemos usar a energia livre por mol, ou *energia livre molar*, da água e do seu vapor. Indicamos energia livre molar com uma barra sob a letra símbolo:

$$\bar{F} = \frac{F}{n}$$

onde F representa a energia livre de n mol. A condição de equilíbrio é expressa

$$F_{\text{liq}} = F_{\text{vapor}} \quad (8-22)$$

De outra maneira, podemos expressar esta condição considerando a evaporação de uma quantidade infinitesimal de água — o escape de dn mol de água da fase líquida para a fase gasosa. A energia livre perdida pelo líquido é $F_{\text{liq}} dn$, e a ganha pelo vapor é $F_{\text{vap}} dn$. Se existir equilíbrio, a variação líquida de energia livre terá de ser igual a zero:

$$dF = F_{\text{vap}} dn - F_{\text{liq}} dn = 0 \quad (8-23)$$

Isto, evidentemente, equivale à Eq. (8-22). As energias livres molares assim definidas não são uma medida muito prática da tendência de escape, uma vez que não conhecemos os valores numéricos das energias livres absolutas. Para uma utilização prática, substituíamos as energias livres de formação com base nas convocações descritas na Sec. 8-6.

Potencial Químico

A energia livre molar pode ser chamada com outro nome, *potencial químico*, sugerindo que este valor representa uma espécie de nível de energia de uma substância numa fase de um sistema. Uma transferência de energia acompanhando a evaporação ou a condensação é expressa por potencial químico multiplicado pelo número de mol transferidos — em outras palavras, pela variação total de energia livre. Isto tem analogia com a mecânica, onde um objeto suspenso acima da Terra é descrito como tendo um potencial mecânico medido pela sua altura vezes a aceleração da gravidade, gh ; a energia liberada quando o objeto cai é o produto deste potencial multiplicado por sua massa, mgh . Ou, usando a analogia elétrica: uma carga elétrica tem um determinado potencial elétrico (medido em volts) com relação a um outro objeto carregado, e a energia elétrica liberada quando a carga se move é o produto do potencial elétrico pelo valor da carga. O potencial químico não é tão facilmente visualizável, mas desempenha o mesmo papel nas reações químicas que estes outros potenciais, mais familiares, desempenham nos processos mecânicos e elétricos. Podemos reformular a condição do equilíbrio químico dizendo que o potencial químico da água nos estados líquido e vapor deve ser igual.

Energia Livre Molar Parcial

Até agora, esta discussão tem sido pouco mais que um jogo de palavras, uma vez que estivemos dizendo, em essência, a mesma coisa de maneiras um pouco diferentes. A idéia de potencial químico torna-se mais útil quando consideramos sistemas mais complicados envolvendo soluções. Suponhamos que modifiquemos o nosso exemplo dissolvendo uma certa quantidade de sal em água líquida: o equilíbrio se acomodará e surge a pergunta de como podemos melhor exprimir a condição de equilíbrio. Se tentarmos usar a igualdade das energias molares livres da água nas duas fases, ver-nos-emos frente a frente com a dificuldade de que a energia livre molar da água numa solução não foi ainda definida. Não pode ser simplesmente a energia livre da água presente dividida pelo número de moles porque a dissolução do sal implica numa variação de energia; em outras palavras, a energia livre da água torna-se agora uma função complexa da concentração, bem como da temperatura e da pressão. Podemos,

no entanto, estabelecer um número que represente a energia livre molar se considerarmos a variação da energia livre da solução produzida por uma variação infinitesimal na quantidade de água. Em lugar de um quociente entre quantidades finitas, F/n , que podemos utilizar para as substâncias puras, estabelecemos um coeficiente diferencial:

$$\lim_{\Delta n_1 \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta F_1}{\Delta n_1} \right) = \left(\frac{\partial F_1}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2, n_3, \dots} = \bar{F}_1 \quad (8-24)$$

Os índices significam que a diferenciação é feita considerando-se a pressão, temperatura e concentrações de todos os outros componentes da solução como sendo constantes. Em linguagem matemática, isto é uma derivada parcial e a quantidade que ela representa é, portanto, chamada de *energia livre molar parcial*. O termo potencial químico é um sinônimo desta expressão, bem como da energia livre molar de substâncias puras; é, freqüentemente, indicado pela letra grega mu, μ . Uma expressão generalizada da condição de equilíbrio pode ser formulada agora para qualquer sistema, não importa quão complicado seja: o *potencial químico de cada componente deve ser igual em todas as fases do sistema*.

Fugacidade

Matematicamente, a energia livre molar parcial tem a desvantagem de tender para o infinito negativo quando a concentração se torna infinitamente pequena. Para contornar esta dificuldade, convém, freqüentemente, usar uma outra medida da tendência de escape, chamada *fugacidade*, definida pela equação

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial F_1} \right) = \frac{1}{RT} \quad (8-25)$$

onde f_1 é a fugacidade e \bar{F}_1 é a energia livre molar parcial. Podemos também exprimi-la sob a forma integrada

$$\bar{F}_1 - \bar{F}_1^\circ = RT \ln \frac{f_1}{f_1^\circ} \quad (8-26)$$

onde F_1 e F_1° são as energias livres molares parciais e f_1 e f_1° são as fugacidades de uma substância a duas concentrações diferentes (ou, no caso de gases, a duas pressões diferentes). A fugacidade é, na realidade, uma espécie de pressão de vapor ideal e é igual à pressão de vapor quando este se comporta como um gás ideal.

A relação entre fugacidade e pressão de vapor pode ser tornada mais clara por um argumento baseado na equação que nos dá a variação de energia livre com a pressão [Eq. (8-21)]. Uma expressão mais generalizada dessa variação é

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_T = V \quad (8-27)$$

que descreve a variação para uma única substância e não para uma reação. Para o caso de 1 mol de um gás perfeito, RT/P pode ser substituída por V :

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \quad (8-28)$$

À temperatura constante, isto pode ser considerado como uma derivada comum; se dP é deslocada para o lado direito da equação, a integração nos fornece

$$\int d\bar{F} = \int \frac{RT}{P} dP$$

$$\bar{F} - \bar{F}' = RT \ln \frac{P}{P'} \quad (8-29)$$

Isto tem a mesma forma que a Eq. (8-26), indicando que a pressão de vapor pode ser usada como uma aproximação da fugacidade da mesma forma que um gás perfeito se aproxima do comportamento de um gás real.

O critério de equilíbrio pode ser expresso em termos de fugacidade bem como as outras medidas da tendência de escape: *existe um estado de equilíbrio quando, para cada componente, a fugacidade (ou a energia livre molar parcial, ou o potencial químico) são iguais em todas as fases do sistema.*

Atividade e Coeficiente de Atividade

Em soluções muito diluídas, a fugacidade de um soluto volátil torna-se igual à sua pressão de vapor e esta, por sua vez, é proporcional à sua concentração na solução (lei de Henry). Para expressar o desvio das soluções mais concentradas da lei de Henry, é conveniente utilizar *fugacidades relativas*, fugacidades referidas à fugacidade assumida num estado-padrão:

$$\bar{F} - \bar{F}^0 = RT \ln \frac{f}{f^0}$$

Esta equação é idêntica à Eq. (8-26), se F'_1 e f'_1 são definidos como os valores destas quantidades num estado-padrão. O estado-padrão pode ser escolhido de maneiras diferentes para diferentes tipos de problemas. Para solutos, um estado-padrão conveniente é uma solução hipotética de concentração unitária que obedeça à lei de Henry. (Praticamente, todas as soluções reais desviam-se consideravelmente da lei de Henry quando as concentrações se aproximam de 1 M.) Neste caso, a relação f/f^0 é chamada a *atividade* do soluto. É evidente que a atividade está intimamente relacionada com a concentração; ela é, de fato, uma espécie de concentração idealizada, a concentração que poderíamos esperar se a solução obedecesse à lei de Henry em todas as concentrações. A relação entre atividade e concentração

$$\frac{a}{c} = \gamma$$

expressa até onde a solução se desvia da lei de Henry; é chamada de *coeficiente de atividade*. Embora os conceitos de atividade e coeficiente de atividade houvessem sido descritos aqui com relação a solutos voláteis, eles podem ser generalizados para solutos

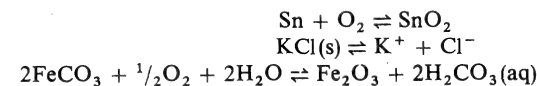
não-voláteis e para quaisquer tipos de solução. Encontramos estes termos anteriormente ao discutir equilíbrios de solubilidade (Sec. 3-5).

Não há concordância de opinião quanto às unidades mais convenientes para atividade. Se a atividade de um soluto numa solução saturada fôsse definida da maneira como o foi na Sec. 3-5, como concentrações de equilíbrio extrapoladas para uma intensidade iônica igual a zero, a unidade mais apropriada seria a mesma usada para exprimir concentrações. No entanto, como a definição mais geral dada acima, a atividade se torna a relação entre duas fugacidades e daí deveria ser adimensional. Não há discrepância nas definições; elas podem ser facilmente reconciliadas ajustando as dimensões de fugacidade padrão ou de coeficiente de atividade. A maneira como estas quantidades são definidas é uma questão de opinião e praticamente não há muita diferença entre uma e outra, uma vez que os valores numéricos da atividade são os mesmos em cada caso. Neste livro, exprimiremos atividades em unidades de concentração, predominantemente em moles por litro. De um ponto de vista teórico, esta escolha não é muito boa, mas nos problemas geológicos isto não causa dificuldades e é muito mais fácil visualizar mol por litro do que números abstratos.

RESUMO. Os vários conceitos que introduzimos aqui são exaustivamente tratados nos livros de físico-química e de termodinâmica, e os valores numéricos são apresentados em tabelas (veja referências no fim deste capítulo). Para alguns problemas de geoquímica, os valores numéricos são úteis, especialmente valores dos coeficientes de atividade, mas para a maioria das discussões deste livro, basta os significados qualitativos. Resumindo, as considerações mais importantes são: a idéia do equilíbrio químico pode ser visualizada em termos de tendências de escape, a tendência de cada constituinte de escapar de uma fase para outra; tendências de escape podem ser expressas quantitativamente por potenciais químicos (energias livres molares para substâncias puras, energias livres molares parciais para constituintes de soluções) ou por fugacidades; e o desvio das soluções do comportamento ideal pode ser expresso por coeficientes de atividade.

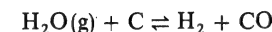
PROBLEMAS

1. Utilizando os dados do Apêndice VIII, determine as variações de entalpia-padrão e de energia livre padrão para as seguintes reações a 25°C:



A fim de obter o equilíbrio, quais destas reações se processariam da forma como estão escritas, i.e., da esquerda para a direita? Qual delas é mais estável a temperaturas ordinárias em contato com o ar, estanho ou óxido de estanho? Hematita ou siderita?

2. Para a reação do gás de água,



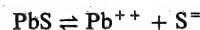
o ΔH^0 a 25°C é + 31,4 kcal e a constante de equilíbrio K é $10^{-16.0}$. Calcular K para 100°C e 200°C, assumindo que ΔH é constante. Qual é a relação $(\text{H}_2)/(\text{H}_2\text{O})$ em equilíbrio com 0,1 atm de CO nestas duas temperaturas?

3. A partir dos dados do Apêndice VIII, calcule as constantes de equilíbrio a 25°C e a 250°C para a reação



Num gás vulcânico escapando através de uma fumarola a 600°C, espera-se que o nitrogênio exista principalmente sob a forma de amônia ou sob a forma de elemento livre?

4. A partir dos dados do Apêndice VIII, calcule o produto de solubilidade a 25°C para a reação



Qual seria a solubilidade do PbS em água pura se esta fôsse a única reação que estivesse ocorrendo? A solubilidade medida é 3×10^{-4} g/litro. Explique por que os dois valores são tão diferentes entre si.

5. Para a reação $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl}$, a variação de energia livre como função da temperatura é dada pela equação

$$\Delta F(\text{cal}) = -21.770 + 0,99T \log T - 5,22T$$

Calcule a variação de energia livre e a constante de equilíbrio a 100°C e a 1.000°C e determine quanto H_2 e quanto Cl_2 estariam em equilíbrio com 1 atm de HCl nestas temperaturas.

6. Nas teorias de formação de veios de sulfetos, um fator crítico é a quantidade de S^- livre presente nas soluções dos veios. A concentração dêste ion resultante da ionização do H_2S seria maior ou menor a 100°C do que a 25°C? Calcule a variação nas duas constantes de ionização do H_2S entre estas temperaturas.
7. Frequentemente é sugerido que as soluções que transportam e depositam sulfetos metálicos são alcalinas. A temperaturas ordinárias, a galena se dissolveria de forma apreciável numa solução alcalina formando $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$? (Nesta e noutras questões semelhantes, assumo que uma solução "apreciável" significa uma concentração de, pelo menos, $10^{-5}M$ que, para a maioria dos metais mais comuns, equivale a aproximadamente 1 ppm.)

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

- GARRELS, R. M. e C. L. CHRIST, *Solutions, Minerals, and Equilibria*, Harper & Row, Publishers, Incorporated, New York, 1965. Esse livro supõe um conhecimento prévio de físico-química e apresenta muitas aplicações de equações termodinâmicas a problemas geológicos. O apêndice relaciona entalpias, entropias e energias livres padrões para muitas substâncias de interesse geológico.
- HUTCHINSON, E., *Physical Chemistry*, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1962. Um livro-padrão de físico-química, contendo um bom tratamento resumido de termodinâmica.

KUBASCHEWSKI, O., e E. L. EVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, 3.^a ed., Pergamon Press, New York, 1958. As tabelas no apêndice apresentam muitas constantes físicas, incluindo entalpias e entropias padrões para substâncias de interesse nos processos metalúrgicos. A lista de compostos inclui muitos de interesse geológico. Uma das tabelas apresenta constantes empíricas para calcular energias livres a altas temperaturas. O livro também apresenta um certo número de exemplos resolvidos de cálculos termoquímicos.

LATIMER, W. M., *Oxidation Potentials*, 2.^a ed., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1952. Por muitos anos, a coleção mais utilizada de dados termodinâmicos, porém, hoje, é algo obsoleta e com erros tipográficos.

LEWIS, G. N. e M. RANDALL, *Thermodynamics*, 2.^a ed., revisada por K. S. Pitzer e L. Brewer, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961. Um livro-padrão, contendo os fundamentos filosóficos da termodinâmica, demonstrações detalhadas de fórmulas e muitas aplicações.

MacWOOD, G. E. e F. H. VERHOEK, "How can you tell whether a reaction will occur?" *Jour. Chem. Educ.*, vol. 38, págs 334-337, 1961. Uma excelente discussão elementar do significado das funções termodinâmicas comuns; a explicação do difícil conceito de entropia é particularmente boa.

ROSSINI, F. D., D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, S. LEVINE e I. JAFFE, "Selected values of chemical thermodynamic properties", [U.S.] *Natl. Bur. Standards Circ.* 500, 1952. Está sendo publicada em seções uma edição atualizada desta excelente compilação.

SIEVER, R., "Silica solubility, 0-200°C, and the diagenesis of siliceous sediments", *Jour. Geology*, vol. 70 págs, 127-150, 1962. Este artigo é a fonte dos dados utilizados na Sec. 8-2 para calcular a variação de entalpia durante a dissolução de quartzo em água.

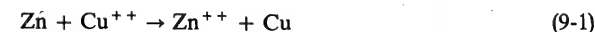
9 potenciais de oxidação e diagramas Eh-pH

Em adição às constantes de equilíbrio e à energia livre, existe um terceiro método para descrever a tendência de uma substância para reagir com outra. Este método, chamado potencial de oxidação ou potencial de oxirredução, é utilizado somente para reações que envolvem processos de oxidação ou de redução. Para tais reações, este é, geralmente, o método mais conveniente para obter as informações quantitativas desejadas.

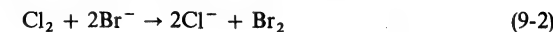
9-1. POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO

Oxidação e Redução

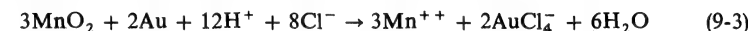
A oxidação significa um aumento na valência positiva ou uma diminuição na valência negativa, e a redução é o oposto da oxidação. Quando, por exemplo, o zinco desloca o cobre numa solução de sulfato de cobre,



o zinco é oxidado (sua valência muda de 0 para +2) e o cobre é reduzido (+2 para 0). Quando o cloro desloca o bromo numa solução de brometo de sódio,



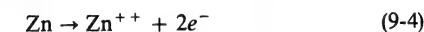
o cloro é reduzido (0 para -1) e o bromo é oxidado (-1 para 0). Quando o ouro é dissolvido pela ação do MnO_2 numa solução de ácido clorídrico,



o manganês é reduzido (+4 para +2) e o ouro é oxidado (0 para +3). Em linguagem de elétrons, a oxidação pode ser descrita como uma perda e a redução como um recebimento de elétrons; por exemplo, na reação zinco-cobre, cada átomo de Zn perde dois elétrons para um íon cobre. Note-se que qualquer reação desta espécie deve envolver uma oxidação e uma redução e a mudança total de valências deve ser contrabalançada.

Reações de Elétrodos

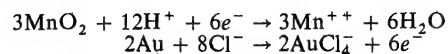
Qualquer reação de oxirredução, pelo menos teoricamente, pode ser armada de tal forma que a transferência de elétrons de um elemento para outro dar-se-á ao longo de um fio metálico. Para a reação cobre-zinco, o arranjo é muito simples: pedaços dos dois metais são ligados por um fio e submersos numa solução de sulfato de cobre. O pedaço de zinco se dissolve lentamente, o cobre da solução deposita-se sobre o pedaço de cobre metálico e uma corrente elétrica percorre o fio. O processo que se dá no eletrodo de zinco pode ser simbolizado



onde e^- indica um elétron. Os elétrons liberados percorrem o fio em direção ao eletrodo de cobre, onde são utilizados na reação



Reações deste tipo, indicando os processos que ocorrem quando elétrons são produzidos ou consumidos num eletrodo, são chamadas *semi-reações* ou *reações de eletrodo*. A adição de duas semi-reações dá a reação completa de oxirredução; neste exemplo, a Eq. (9-5) somada à Eq. (9-4) dá a Eq. (9-1). Para uma ilustração mais complicada, as reações de eletrodos correspondentes à Eq. (9-3) são



A diferença de potencial entre os eletrodos nesta célula de cobre-zinco pode ser medida se introduzirmos um galvanômetro no circuito. A grandeza da diferença de potencial depende de muitas variáveis, mas podemos fazer que a maioria delas permaneça constante. Assim, fixamos a concentração tanto do Cu^{++} como do Zn^{++} em 1M; asseguramo-nos de que o metal dos eletrodos é puro e as superfícies estão limpas; fazemos que a corrente seja a menor possível. Nestas condições, a medição da diferença de potencial é reproduzível e pode ser comparada com diferenças de potencial medidas, de forma semelhante, em outras reações de oxirredução. (Não nos vamos deter nas dificuldades técnicas apresentadas por tais medições que, para certas reações, são grandes.)

Se prepararmos um certo número de células semelhantes à célula de cobre-zinco, com diversos metais em contato com soluções de íons metálicos, descobriremos que os metais podem ser ordenados numa série, de acordo com sua capacidade em deslocar um ao outro de uma solução e de acordo com a magnitude da diferença de potencial produzida pelos diversos pares de metais. Assim, o zinco desloca o cobre, o cobre desloca a prata e a prata desloca o ouro; a diferença de potencial numa célula de zinco-prata ou zinco-ouro é maior do que a diferença de potencial numa célula de zinco-cobre. Por outro lado, as reações reservas não ocorrem de forma apreciável: prata, colocada numa solução de sulfato de cobre ou de sulfato de zinco, não produz reação perceptível. Experiências desta espécie fornecem-nos a familiar série eletromotriz de metais, de acordo com a qual exprimimos as atividades químicas dos diversos metais em relação de um com outro.

Potenciais Padrões

A fim de tornar a série eletromotriz quantitativa, é conveniente fixar uma diferença de potencial para cada semi-reação. Isto pode ser feito escolhendo uma determinada semi-reação como sendo a padrão e dando-lhe o valor arbitrário de potencial igual a zero; medimos as outras semi-reações comparando-as com a padrão. Uma escolha conveniente é o par de hidrogênio



Se montarmos a célula tendo o zinco como um dos eletrodos e o hidrogênio como outro (fazendo o hidrogênio borbulhar a 1 atm de pressão sobre uma barra de platina) e usando uma solução contendo 1M de H^+ e 1M de Zn^{++} , obteremos uma diferença de potencial para a reação completa



e usamos este número como o potencial para a reação do eletrodo de zinco



Não há maneira de medir estes potenciais para as semi-reações, independentemente. Obtemos estes valores somente por diferenças entre pares de semi-reações de forma que os números obtidos nada mais são do que voltagens relativas comparadas com a do eletrodo de hidrogênio.

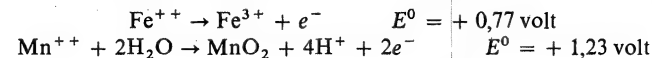
Tanto os potenciais de eletrodo quanto as diferenças de potencial para reações completas são designados pelo símbolo E . O símbolo E^0 indica potenciais *padrões* ou diferenças de potencial, para reações que se dão a 25°C com todas as substâncias a atividades unitárias, i. e., os gases a 1 atm de pressão, e as substâncias dissolvidas a 1 mol/litro.

Os potenciais-padrão de eletrodo, para as reações de interesse geológico, estão relacionados no Apêndice IX. Devem-se notar diversos pormenores quanto ao arranjo nessa tabela. Cada semi-reação está indicada com a forma reduzida do elemento no lado esquerdo e a forma oxidada do elemento no lado direito. Os agentes redutores fortes aparecem perto do topo da tabela e os agentes oxidantes fortes na parte inferior. Algumas reações seguem caminhos diferentes em soluções ácidas e em soluções básicas, uma vez que certos precipitados e íons complexos são estáveis num tipo de solução mas não em outro; daí se torna necessário introduzir uma tabela auxiliar para as soluções que acontecem somente num meio alcalino. Os símbolos + e - assinalados às voltagens são puramente arbitrários e, infelizmente, não existe unanimidade de opinião entre os químicos a este respeito. Neste livro, adotaremos a prática corrente na literatura geoquímica, indicando as voltagens mais redutoras que as do eletrodo de hidrogênio como sendo negativas e as mais oxidantes como positivas. Isto não está de acordo com o arranjo de muitos livros básicos de química (por exemplo, Latimer e Butler, indicados como referência no fim deste capítulo).

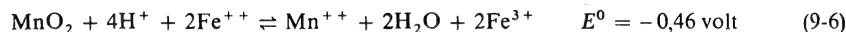
Uso da Tabela de Potenciais de Oxidação

Qualitativamente, a tabela nos indica, a uma simples passada de olhos, quais reações são possíveis e quais reações são impossíveis. A forma reduzida de cada par reagirá com a forma oxidada de cada par que esteja mais *abaixo*, mas não com a forma oxidada de um par que esteja *acima*. Assim, o Pb reduzirá a Ag^+ , mas não o Al^{3+} . Duas reações que estejam próximas na tabela alcançarão o equilíbrio com todas as substâncias presentes em quantidades apreciáveis; assim, o chumbo e o estanho metálicos são estáveis em contato com uma solução contendo quantidades consideráveis de Pb^{++} e Sn^{++} . Evidentemente, todas as reações possíveis indicadas na tabela são processos de equilíbrio. Quando dizemos que "o Pb não reduzirá o Al^{3+} ", isto significa, mais precisamente, que o Pb reagirá até que se forme uma quantidade muito pequena de Pb^{++} , mas a relação $(\text{Al}^{3+})/(\text{Pb}^{++})$ é muito grande no equilíbrio.

Para obtermos o valor quantitativo da diferença de potencial para uma dada reação, basta subtrair uma semi-reação da outra e subtrair as voltagens correspondentes. Cada reação deve ser multiplicada por um coeficiente tal que torne as variações de elétrons iguais, pois não podem resultar elétrons livres de uma reação global. *No entanto, as voltagens não são multiplicadas pelos coeficientes*; contrariamente ao que acontece com as energias livres e entalpias, as voltagens são apenas uma medida de potencial e não variam com a quantidade de substância presente. Por exemplo, para determinarmos o potencial da oxidação do Fe^{++} pelo MnO_2 numa solução ácida, examinamos as duas reações de eletrodo



A fim de equilibrar a variação de elétrons, multiplicamos a semi-reação do ferro por 2 e depois subtraímos a semi-reação do manganês. O potencial-padrão para a reação global é obtido subtraindo os potenciais das semi-reações sem multiplicar a primeira por dois:



A convenção referente aos símbolos + e - significa que a reação que ocorre espontaneamente deve ter uma voltagem negativa e aquela que requer energia externa, uma voltagem positiva.

9-2. RELAÇÃO ENTRE POTENCIAL DE OXIDAÇÃO E ENERGIA LIVRE

Uma vez que a diferença de potencial para uma dada reação, calculada a partir dos dados do Apêndice IX, é uma medida de quão longe a mistura de reação encontra-se do equilíbrio, ela deve, evidentemente, estar relacionada com a variação de energia livre. A relação é muito simples

$$\Delta F = n f E \quad (9-7)$$

onde n é o número de elétrons que migram de um átomo para outro e f é a constante de Faraday. Esta constante é um número tal que, multiplicado pela voltagem, dá-nos a energia; a forma mais comum para esta constante é 96.500 coulombs, sendo a energia correspondente expressa em volt-coulombs ou joules. Em nosso caso, necessitamos que a energia seja expressa em calorias, e o valor de f é, então, 23.066 cal/volt (ou 23,1 kcal/volt). Por exemplo, a variação de energia livre na reação manganês-ferro que acabamos de discutir é

$$\Delta F^0 = n f E^0 = 2 \times 23,1(-0,46) = -21,2 \text{ kcal}$$

Este valor está bem próximo do número -21,1 kcal, que é obtido somando-se as energias livres de formação pelo método habitual. Note-se que uma diferença de potencial de meio volt corresponde a uma variação bastante grande de energia livre.

Devemos encarecer mais uma vez que as energias livres dependem da maneira como as equações são escritas — i. e., se os coeficientes são duplicados ou triplicados ou divididos por dois — o que não acontece com os potenciais. Na Eq. (9-7), a diferença é reajustada pelo fator n que, evidentemente, varia com o coeficiente.

Até agora mencionamos exclusivamente potenciais padrões, que são potenciais a atividades unitárias a uma temperatura de 25°C. Para determinarmos as diferenças de potencial em condições diferentes, utilizamos as relações deduzidas anteriormente para energias livres. Combinando as Eqs. (9-7) e (8-13), obtemos

$$\begin{aligned} E &= \frac{\Delta F}{n f} = \frac{\Delta F^0}{n f} + \frac{R T}{n f} \ln \frac{[Y]^a [Z]^z \dots}{[B]^b [D]^d \dots} \\ &= E^0 + \frac{2,303 R T}{n f} \log \frac{[Y]^a [Z]^z \dots}{[B]^b [D]^d \dots} \end{aligned} \quad (9-8)$$

uma expressão chamada equação de Nernst. Para reações a 25°C, a combinação das constantes antes do logaritmo é igual a 0,059/ n , de forma que

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Y]^a [Z]^z \dots}{[B]^b [D]^d \dots} \quad (9-9)$$

Por exemplo, para determinar o potencial da reação manganês-ferro, [Eq. (9-6)], numa solução de pH = 3 e concentrações unitárias de outros íons,

$$\begin{aligned} E &= -0,46 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Mn}^{++}] [\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{H}^+]^4 [\text{Fe}^{++}]^2} \\ &= -0,46 + 0,03 \log \frac{1}{(10^{-3})^4} \\ &= -0,46 + 12 \times 0,03 = -0,10 \text{ volt} \end{aligned}$$

O pequeno valor negativo de E significa que a reação teria menos tendência em acontecer, como seria de se esperar, quando a concentração de um dos reagentes fôsse reduzida.

A relação entre o potencial de oxidação com a constante de equilíbrio para uma determinada reação pode ser formulada combinando as equações (9-7) e (8-15):

$$E^0 = \frac{\Delta F^0}{n f} = -\frac{2,303 R T \log K}{n f} = -\frac{0,059}{n} \log K \quad (9-10)$$

Uma equação para calcular potenciais de oxidação a temperaturas diferentes de 25°C pode ser estabelecida combinando as Eqs. (9-7) e (8-12)

$$E = \frac{\Delta H - T \Delta S}{n f} \quad (9-11)$$

Esta equação somente pode ser utilizada para variações de temperatura onde tanto o ΔH como o ΔS possam ser considerados constantes. Para levar em conta a variação da diferença de entalpia, podemos combinar a Eq. (9-7) com a Eq. (8-19), mas a equação resultante tem uso limitado pois existem pouquíssimos dados sobre os calores específicos dos íons.

Quais as vantagens que podem ser atribuídas aos potenciais de oxidação em relação às energias livres no tratamento dos problemas de equilíbrio? A vantagem principal é a conveniência: olhando-se uma tabela de potenciais de eletrodo, como a do Apêndice IX, pode-se ver imediatamente, sem fazer cálculos, apenas avaliando a distância entre duas semi-reações na tabela, se um determinado processo de oxirredução é viável e até onde se dará a reação. Quando há necessidade de uma avaliação mais quantitativamente, o cálculo envolve apenas dois números e não vários. Estas vantagens são contrabalançadas pelos fatos de que a tabela de semi-reações é mais complicada do que uma tabela de energias livres, e de que o uso de potenciais de eletrodo está limitado a reações de oxirredução.

9-3. POTENCIAIS DE OXIRREDUÇÃO

Uma outra vantagem dos potenciais de oxidação é sua utilidade no tratamento de problemas que se referem não a reações específicas mas às características gerais de oxidação e de redução de um ambiente geológico. É de conhecimento comum, por exemplo, que o enxôfre dissolvido se acha principalmente sob a forma de SO_4^{2-} nas águas do mar aberto, onde as condições são oxidantes e principalmente sob a forma de H_2S nas águas estagnadas do fundo das bacias fechadas. Os potenciais de oxidação tornam possível o refinamento de tais afirmações qualitativas, permitindo também estimar semi-quantitativamente que concentrações dos diversos íons e compostos de enxôfre podem existir nestes ambientes ou em ambientes com características intermediárias.

A capacidade de um meio natural de oxidar o enxôfre, ou causar qualquer outra oxidação ou redução, é medida por uma quantidade chamada de seu *potencial de oxirredução*. Experimentalmente, êle é determinado colocando um eletrodo inerte, geralmente platina, no ambiente — digamos, numa amostra da água do mar, no lodo pantanoso ou no solo — e determinando a diferença de potencial entre a platina e um eletrodo de hidrogênio ou um outro eletrodo de potencial conhecido. Os potenciais de oxirredução da água do mar, por exemplo, variam entre + 0,3 volt para a água areada e - 0,6 volt para a água dos sedimentos do fundo que contém matéria orgânica. O termo potencial de oxirredução é usado por alguns geoquímicos também como um sinônimo de potencial de oxidação, aplicável a potenciais de semi-reações individuais bem como aos potenciais do ambiente. Em ambos os casos, usa-se o símbolo Eh.

Como exemplo, suponhamos que o potencial de oxirredução de uma amostra da água é de 0,5 volt e queremos saber qual a forma preponderante de ferro dissolvido neste ambiente. Se a solução é ácida, a escolha se resume entre Fe^{++} e Fe^{3+} (desprezando possíveis formas complexas). Vemos no Apêndice IX que o potencial padrão do par $\text{Fe}^{++} - \text{Fe}^{3+}$ é 0,77 volt. O potencial medido é mais redutor do que êste; daí pode-se esperar qualitativamente que o Fe^{++} é o íon principal. Para obter um valor quantitativo da relação $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{3+}$, utilizamos a Eq. (9-9), substituindo E^0 por 0,77 e E por 0,5:

$$0,5 = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{++}]}$$

$$\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{++}]} = \frac{0,27}{0,059} = -4,58$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{++}]} = 10^{-4,58} = 2,6 \times 10^{-5}$$

Assim, nesta água, a concentração de Fe^{++} é quase 40.000 vezes maior que a do Fe^{3+} .

O potencial de oxirredução é, em muitos aspectos, análogo ao pH. Êle mede a capacidade de ambiente em fornecer elétrons a um agente oxidante, ou em retirar elétrons de um agente redutor, da mesma forma que o pH de um ambiente mede sua capacidade de fornecer prótons (íons de hidrogênio) a uma base ou de retirar prótons de um ácido. Numa solução complexa, como a água do mar ou a água num solo, o potencial de oxirredução é determinado por um número de reações, da mesma forma que o pH é determinado pelo efeito combinado do sistema dióxido de carbono, pelo

sistema do ácido bórico e vários ácidos orgânicos. As reações específicas são de difícil identificação e são menos importantes do que a capacidade global do ambiente em manter os seus Eh e pH constantes quando se adicionam pequenas quantidades de matérias estranhas.

Infelizmente, não se pode determinar os potenciais de oxirredução na natureza tão simples e exatamente como pode parecer na discussão acima. A dificuldade está na lentidão de algumas das reações que determinam os potenciais de oxirredução, de maneira que as leituras instantâneas feitas com o eletrodo de platina não mostram a verdadeira diferença de potencial de equilíbrio. Isto é particularmente verdadeiro para as reações que envolvem oxigênio, as quais, evidentemente, incluem muitas das reações de oxidação mais importantes que ocorrem na natureza. A maioria das reações, nas quais oxigênio desempenha um papel, dão-se em etapas e uma dessas etapas é muito lenta. Consequentemente, os potenciais medidos em ambientes contendo oxigênio são, geralmente, mais baixos do que os valores de equilíbrio e não existe uma maneira simples de aplicar um fator de correção. Isto significa que a maioria das medições do potencial de oxirredução feitas na natureza fornece-nos somente informações qualitativas ou semi-quantitativas. Servem, no entanto, para fazer cálculos baseados nos valores medidos e em potenciais teóricos; pois êstes cálculos podem, pelo menos, estabelecer limites aos processos que podemos esperar nos meios naturais.

9-4. LIMITES DE pH E Eh NA NATUREZA

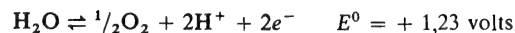
A fim de fazer previsões sobre os processos geológicos, necessitamos, pelo menos, ter uma idéia aproximada dos limites entre os quais se encontram os valores de Eh e pH na natureza. Êstes limites serão, obviamente, mais restritos do que aqueles com os quais o químico está habituado a lidar no laboratório.

Os limites do pH foram mencionados em discussões anteriores. As soluções de acidez mais alta encontradas na natureza são aquelas formadas pela dissolução dos gases vulcânicos e pela climatização de minérios contendo pirita. Em certos pontos, tais soluções podem atingir valores de pH inferiores a zero (acidades maiores do que 1N). As acidades desta magnitude são rapidamente reduzidas por reação com rochas adjacentes e as rochas são, com isto, drasticamente alteradas, como é evidenciado pelas zonas branqueadas e porosas encontradas perto de fumarolas, fontes quentes, depósitos de minerais piríticos e outros. Após tempo suficiente, o contato com rochas ordinárias de silicato ou carbonato neutralizará completamente tais soluções. A neutralização é geralmente impedida pela solução de dióxido de carbono da atmosfera e pelos ácidos orgânicos formados pela matéria orgânica em decomposição; êstes dois são a fonte de acidez na maioria das águas quase superficiais, dando valores de pH geralmente entre 5 e 6. Valores mais baixos do pH são encontrados nos horizontes A de solos pedalféricos, especialmente podzols, onde se encontram, às vezes, valores até de 3,5. Não levando em consideração os possíveis extremos, podemos estabelecer razoavelmente o número 4 como o limite inferior habitual dos ambientes naturais.

No outro extremo da escala, uma água não contendo CO_2 e em contato com rochas de carbonatos pode alcançar, por hidrólise, um pH de aproximadamente 10 e, em contato com alguns silicatos, 11. Encontram-se valores ainda mais altos em bacias desérticas, onde a cristalização fracionada e a dissolução fracionada segregaram sais alcalinos tais como carbonato de sódio e borato de sódio. Mas a maioria das águas superficiais sofre contato suficiente com a atmosfera para impedir tão altas alcalinidades.

e um limite superior razoável para o pH na maioria dos ambientes quase superficiais é aproximadamente 9.

O agente oxidante mais forte habitualmente encontrado na natureza é o oxigênio da atmosfera. Agentes mais fortes do que este não podem se manter pois eles reagiriam com a água liberando oxigênio. Assim, o limite superior dos potenciais de oxirredução é definido pela reação



O potencial desta semi-reação depende, evidentemente, do pH, como se vê pela equação

$$E = +1,23 + 0,03 \log [\text{O}_2]^{1/2} [\text{H}^+]^2$$

Como concentração normal de O_2 , podemos tomar 0,2 atm, uma vez que o oxigênio compõe cerca de um quinto da atmosfera em volume. Daí

$$\begin{aligned} E_h &= +1,23 + 0,03 \log (0,2)^{1/2} + 0,059 \log [\text{H}^+] \\ &= +1,22 - 0,059 \text{ pH} \end{aligned} \quad (9-12)$$

A demora da reação ("efeitos de sobrevoltagem") deveria tornar possível a existência local e temporária de agentes oxidantes mais fortes. Na realidade, os potenciais de oxidação medidos na natureza estão sempre abaixo deste limite, de forma que a equação empírica

$$E_h = 1,04 - 0,059 \text{ pH}$$

é um limite superior mais realista (Baas Becking e outros, 1960). A discrepância significa, provavelmente, que as reações de oxidação envolvendo O_2 têm mecanismos mais complicados, possivelmente com uma etapa intermediária na qual traços de peróxido de hidrogênio agem como intermediários (Sato, 1960).

De forma análoga, os agentes redutores limitam-se a substâncias que não reagem com a água; neste caso, a reação resultaria numa liberação de hidrogênio. O potencial de oxirredução limite é o da reação do eletrodo de hidrogênio



para a qual

$$\begin{aligned} E &= 0,00 + 0,03 \log [\text{H}^+]^2 - 0,03 \log [\text{H}_2] \\ &= -0,059 \text{ pH} - 0,03 \log [\text{H}_2] \end{aligned}$$

Como a pressão do gás hidrogênio nos ambientes quase superficiais não pode exceder 1 atm, o máximo potencial de redução em presença de água seria

$$E_h = -0,059 \text{ pH} - 0,03 \log (1) = -0,059 \text{ pH} \quad (9-13)$$

Podemos conceber condições locais que permitam reações redutoras mais fortes, particularmente dentro de massas de material orgânico (carvão ou petróleo) sem contato com água.

9-5. DIAGRAMAS E_h - pH

Os limites habituais de E_h e pH que acabamos de discutir podem ser representados graficamente com os valores de E_h como ordenadas e os valores de pH como abscissas

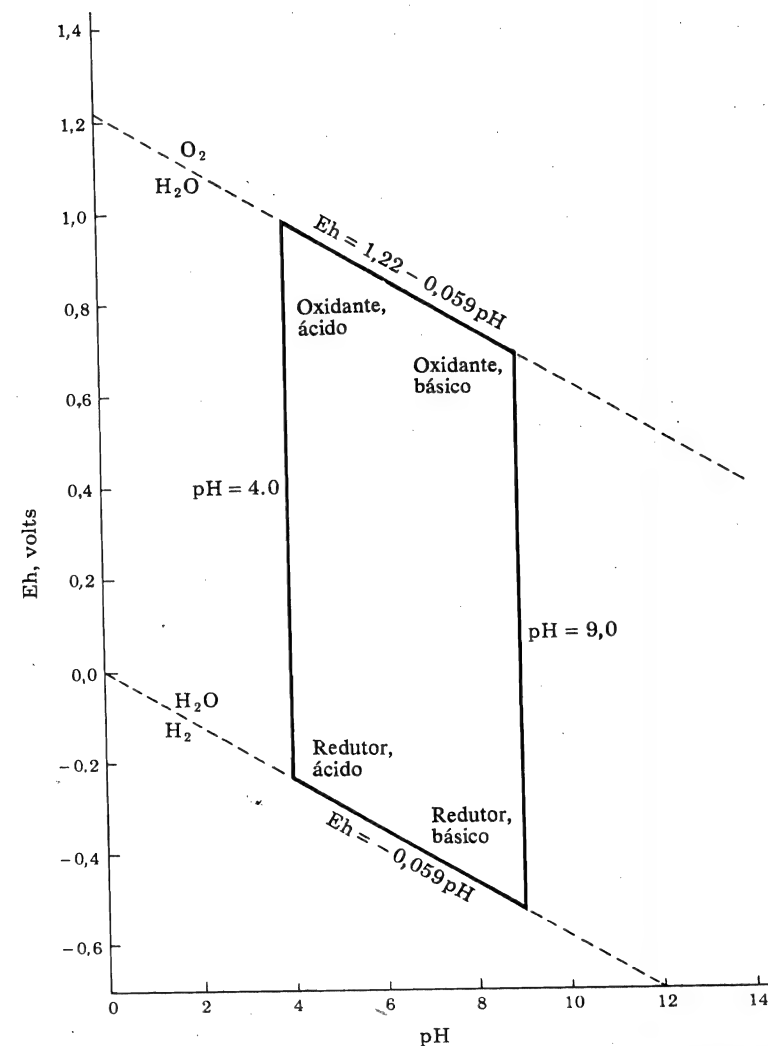


FIG. 9-1. Modelo de diagramas E_h -pH. O paralelogramo contorna os limites usuais de E_h e pH encontrados em condições próximas da superfície.

(Fig. 9-1). O gráfico pode ser então utilizado para indicar os potenciais de outros processos de oxirredução, a fim de determinar as condições sob as quais estes processos poderiam se dar na natureza.

Por exemplo, a Fig. 9-2 mostra o método de diagramar algumas das reações de oxidação do ferro. Consideremos primeiramente o par



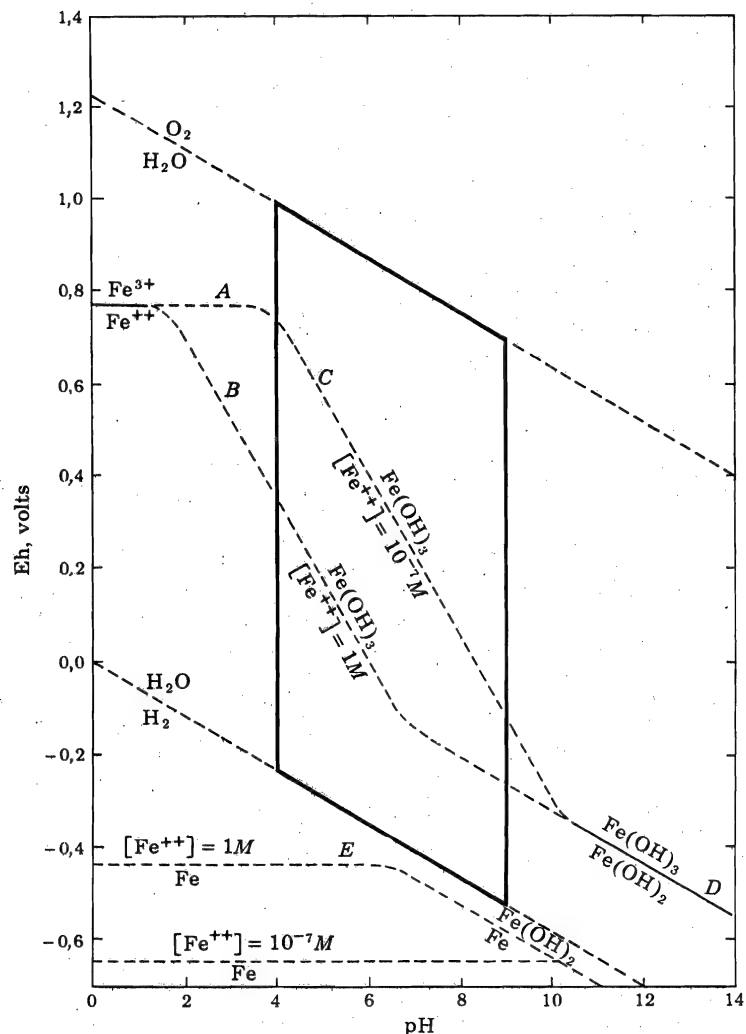


FIG. 9-2. Diagrama Eh-pH para íons simples e hidróxidos de ferro a 25°C.

Esta reação é independente do pH, desde que nem o H^+ nem o OH^- apareçam na equação, de modo que seu potencial pode ser representado como uma linha horizontal (A). Para qualquer par de valores Eh-pH acima da linha, a relação $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ é maior que 1 e, para qualquer par abaixo da linha menor que 1. A linha não pode ser muito prolongada no diagrama porque o $Fe(OH)_3$ precipita para valores do pH

próximos de 3 (dependendo o valor exato da concentração total de ferro). Para valores do pH maiores do que 3 a reação de eletrodo simples pode ser substituída por

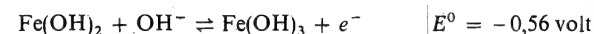


Aqui a relação entre o Eh e o pH é dada por

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{++}]}$$

$$\begin{aligned} Eh &= 1,06 - 0,177 \text{ pH para concentração de } Fe^{++} \text{ de } 1M \\ &= 1,47 - 0,177 \text{ pH para concentração de } Fe^{++} \text{ de } 10^{-7}M \end{aligned}$$

Estas equações estão representadas pelas linhas tracejadas (B e C) na Fig. 9-2; é necessária mais que uma linha porque o potencial depende tanto de $[Fe^{++}]$ como de $[H^+]$. Finalmente, em soluções básicas, a principal semi-reação é

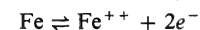


$$Eh = -0,56 + 0,059 \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$= +0,27 - 0,059 \text{ pH}$$

A linha correspondente (D) está representada no lado direito da Fig. 9-2.

O diagrama indica que a mudança de ferro ferroso para ferro férrico situa-se aproximadamente no centro da área representativa das condições naturais, de modo que seria de se esperar mudanças de um para outro com muita frequência, dependendo de ligeiras alterações no pH ou no Eh do ambiente. Isto, obviamente, está de acordo com as experiências cotidianas. Nós encontramos compostos reduzidos na camada superficial do solo e oxidados nas inferiores, compostos reduzidos nos sedimentos do fundo do mar e oxidados na própria água do mar etc. O diagrama indica também que a oxidação do ferro realiza-se de modo muito mais completa em solução alcalina do que em ácida, o que se ajusta com a observação de que ferro dissolvido está presente com frequência, em quantidades maiores, nas correntes de água ligeiramente ácida do que na levemente alcalina água dos oceanos. O diagrama inclui também (linha E) o potencial da reação



o qual se situa abaixo da área delimitando as condições naturais. Em outras palavras, não é de se esperar a presença de ferro metálico em condições sedimentárias porque sua presença exigiria um potencial de oxirredução muito baixo.

Os potenciais de algumas outras reações estão representados de maneira análoga na Fig. 9-3. Note que a linha para $Au-AuCl_4^-$ está próxima do topo da área demarcada, indicando que o ouro permanece metálico e não ser em ambientes fortemente ácidos e fortemente oxidantes; note que o cobre pode ocorrer tanto em solução como sob a forma de metal puro em ambientes sedimentários; notem também que o manganês é mais difícil de oxidar do que o ferro. Estas deduções são todas corroboradas pelas observações na natureza.

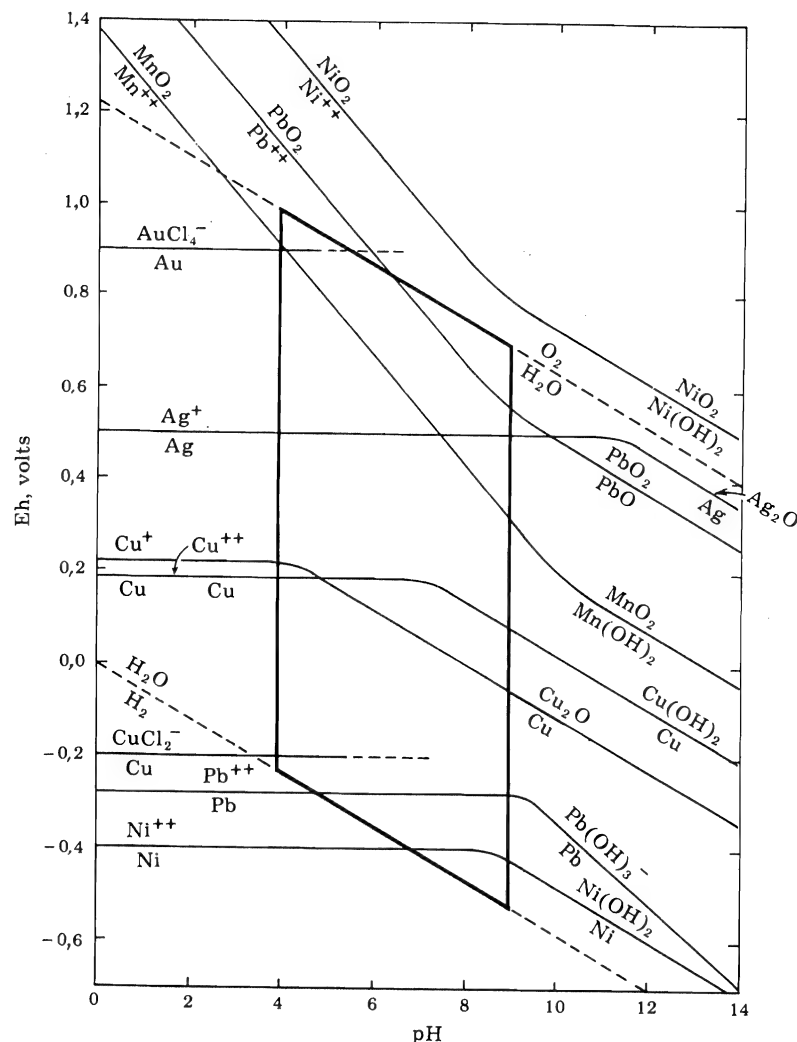
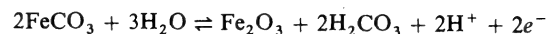


FIG. 9-3. Diagrama Eh-pH para vários metais. Para atividade de Cl^- admitiu-se 1M e para a dos íons metálicos $10^{-5}M$.

Os diagramas Eh-pH podem ser feitos geologicamente mais realistas representando as áreas de estabilidade para minerais específicos. Suponhamos que se pergunte, por exemplo, quais as condições Eh-pH sob as quais a siderita deposita de modo preferencial em hematita. A equação relacionando os dois minerais é



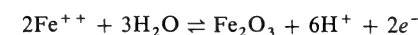
A partir das energias livres, calculamos o valor de E^0 , -0,37 volt e, então, estabelecemos a equação para E a várias concentrações:

$$E = E^0 + 0,03 \log [\text{H}_2\text{CO}_3]^2 [\text{H}^+]^2$$

$$\text{Eh} = 0,37 + 0,059 \log [\text{H}_2\text{CO}_3] - 0,059 \text{ pH}$$

Para qualquer concentração total de CO_2 dissolvido, H_2CO_3 é uma função apenas do pH (Fig. 2-2). Já que o Eh pode ser expresso como uma função (ainda que uma função mais complicada) do pH e a linha correspondente pode ser desenhada num gráfico Eh-pH para exprimir o equilíbrio entre a siderita e a hematita (linha A, Fig. 9-4). Outros minerais de ferro podem ser incluídos estabelecendo equações análogas e fazendo hipóteses razoáveis sobre o enxofre total dissolvido, sobre a sílica total dissolvida etc. A Fig. 9-4 inclui hematita, siderita, magnetita e pirita para uma concentração assumida de enxofre total (H_2S , HS^- , S^{2-} e SO_4^{2-}) igual a $10^{-6}M$ e de carbonato (H_2CO_3 , HCO_3^- , e CO_3^{2-}) total igual a 1 M.

O diagrama nos fornece também um outro tipo de informação: a concentração de Fe^{++} ou do total $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{3+}$ em equilíbrio com os diversos minerais em diferentes condições de Eh-pH. Isto se obtém estabelecendo equações para as reações de potencial de eletrodo tais como



$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Fe}^{++}]^2}$$

O valor de E^0 pode ser calculado a partir das energias livres ou obtido de tabelas, e verificamos que este valor é igual a 0,73 volt. Daí

$$\text{Eh} = 0,73 - 0,17 \text{ pH} - 0,059 \log [\text{Fe}^{++}]$$

Rearranjando a equação, obtemos $\log [\text{Fe}^{++}]$ como uma função de pH e de Eh

$$\log [\text{Fe}^{++}] = \frac{0,73 - 0,17 \text{ pH} - \text{Eh}}{0,059}$$

Na área onde a hematita é um mineral de ferro estável, a hematita não pode precipitar a não ser que a concentração de Fe^{++} exceda os valores dados pela equação acima. As linhas B e C na Fig. 9-4 dão duas soluções desta equação para uma atividade total do ferro dissolvido igual a $10^{-6}M$ e $10^{-4}M$. Para a área da siderita, a equação correspondente seria



donde

$$[\text{Fe}^{++}] = \frac{10^{-10,5}}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

A concentração de CO_3^{2-} seria assim expressa como uma função do carbonato total e do pH e, por substituição, obteríamos os valores de $[\text{Fe}^{++}]$. As linhas D e E na Fig. 9-4, que indicam as concentrações de equilíbrio do Fe^{++} para $10^{-6}M$ e $10^{-4}M$ na área da siderita são paralelas ao eixo dos Eh, uma vez que a equação não envolve oxidação ou redução.

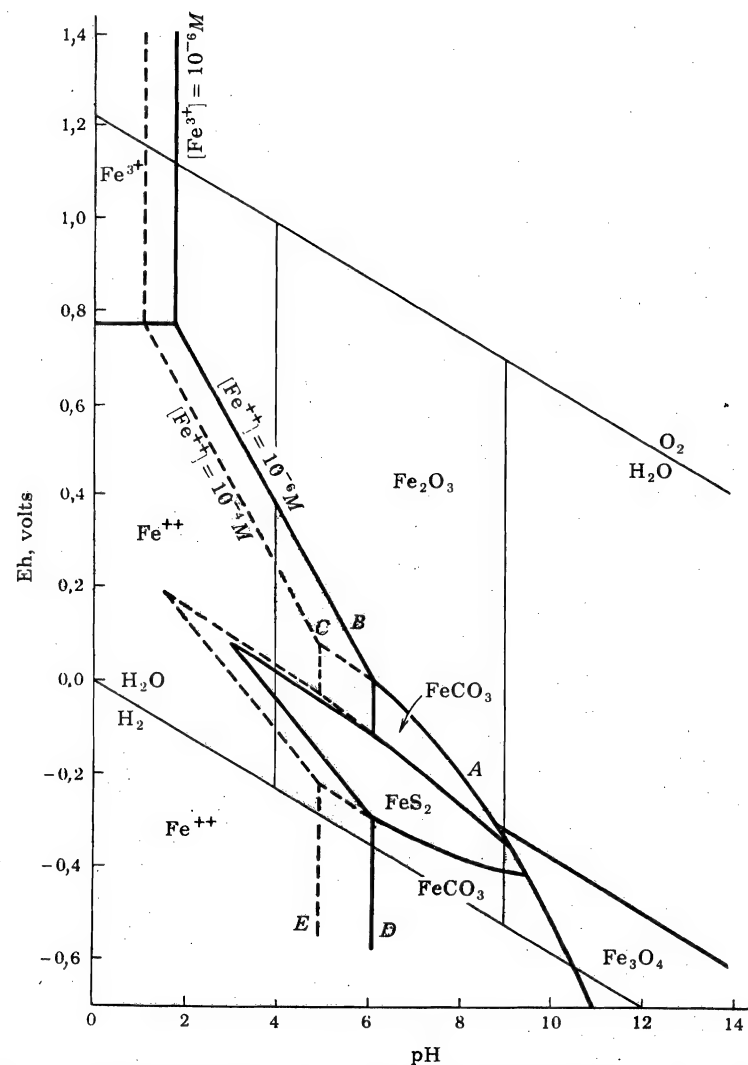


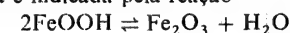
FIG. 9-4. Diagrama Eh-pH indicando as áreas de estabilidade de minerais comuns de ferro. Atividade total do carbonato dissolvido, 1M, do enxôfre dissolvido, 10^{-6} M. As linhas de contorno cheias, do lado esquerdo do diagrama, são para ferro dissolvido total = 10^{-6} M, as linhas tracejadas para 10^{-4} M. Conforme Garrels e Christ (1965), p. 224.

As relações Eh-pH na Fig. 9-4 podem ser interpretadas da seguinte maneira: a hematita é um mineral de ferro estável em todos os ambientes forte ou moderadamente oxidantes. Nos ambientes redutores, o mineral estável poderá ser pirita, siderita ou magnetita, dependendo das concentrações de enxôfre e carbonato na solução. Nas

condições de carbonato total alto (1M) e enxôfre total (10^{-6} M), indicadas na Fig. 9-4, a siderita tem duas áreas de estabilidade separadas pela área da pirita e a magnetita é estável somente em contato com soluções básicas fortes. Se o carbonato dissolvido é mais baixo e o enxôfre dissolvido mais alto, a área da pirita expande-se até preencher quase completamente toda a parte inferior do diagrama; pode aparecer um pequeno campo na extremidade inferior da gama de Eh natural onde pirrotita é estável. Se tanto o carbonato como o enxôfre são baixos, a área da magnetita estende-se até ambientes quase neutros. Todas as transições minerais, envolvendo oxidação, são favorecidas por soluções básicas de modo que, por exemplo, a hematita pode ser formada a partir da siderita como consequência de um aumento de pH ou de Eh. A ocorrência da siderita está praticamente limitada a soluções neutras ou básicas; ela pode precipitar a partir de soluções fracamente ácidas somente se a concentração de ferro dissolvido é anormalmente alta. A maioria dos pares de minerais de ferro são conjuntamente estáveis dentro de estreitos limites de Eh e pH-magnetita-hematita, hematita-siderita, magnetita-siderita, siderita-pirita. Mesmo o par hematita-pirita, embora excluído pelo baixo enxôfre total, na Fig. 9-4, tem uma existência estável quando o teor de enxôfre é mais alto. Estamos suficientemente familiarizados com a maioria destas conclusões sob forma de deduções geológicas baseadas nas associações de minerais ferrosos encontrados na natureza, mas o diagrama serve para dar-lhes uma base química, tornando-as mais quantitativas.

Garrels e Christ, (1965), estudaram possíveis modificações da Fig. 9-4, variando as concentrações de enxôfre, carbonato e silicato, em profundidade. Um aspecto dos diagramas é de particular interesse, uma vez que está em discordância com a literatura geológica mais antiga: a previsão de que, sob certas condições, a magnetita e a pirrotita podem ocorrer como minerais sedimentários. Diversos trabalhos recentes apresentaram evidências convincentes das raras ocorrências desses minerais como constituintes principais de sedimentos — uma notável confirmação de previsões feitas a partir de dados termodinâmicos.

Assim, um diagrama Eh-pH é uma ferramenta útil para sumarizar de forma quantitativa uma quantidade considerável de informações químicas e para fazer previsões sobre reações e associações entre minerais sedimentários. O uso do diagrama está sujeito às habituais limitações encontradas quando aplicamos a química quantitativa a problemas geológicos, limitações estas impostas por: (1) o maior número de variáveis nas situações geológicas e (2) a hipótese do equilíbrio. A natureza das limitações está finalmente ilustrada pela Fig. 9-4. Esta figura apresenta relações entre minerais ferrosos em termos de duas variáveis, acidez e potencial de oxidação. São dados valores arbitrários a duas outras variáveis geologicamente importantes, as concentrações das várias espécies de carbonatos e enxôfre na solução. Para indicar a variação em função de qualquer uma destas duas últimas variáveis seria necessário construir um diagrama tridimensional, com o enxôfre total ou carbono total no terceiro eixo; mas os diagramas tridimensionais não são facilmente utilizáveis e é mais fácil indicar as relações construindo diversos diagramas bidimensionais, cada um deles com valores fixos de carbono e enxôfre. Para termos um quadro químico completo do ferro nos sedimentos, teríamos necessidade de diagramas adicionais que indicassem o efeito de outras variáveis tais como silicatos e fosfatos dissolvidos. Uma notável omissão do diagrama é uma área para a goethita (um constituinte principal da limonita), que é certamente um mineral de ferro importante nos sedimentos; sua relação com a hematita é indicada pela reação



A estabilidade relativa dos dois minerais depende, evidentemente, da pressão de vapor (ou atividade) da água, que seria uma variável a mais no já sobrecarregado diagrama. No entanto, mesmo que esta variável fosse representada, os resultados não seriam realistas pois a reação hematita-goethita é muito lenta e a consecução do equilíbrio não pode ser assegurada; parece mais conveniente não considerar esta reação e notar simplesmente que a área da limonita num diagrama Eh-pH é, aproximadamente, a mesma que a da hematita. Além destas variáveis tôdas, devemos ainda mencionar a pressão e a temperatura; os diagramas Eh-pH são normalmente elaborados para 25°C e para uma pressão total de 1 atm; é claro que os limites de suas áreas serão deslocados se qualquer uma destas variáveis mudar.

A lista de pré-requisitos para o uso dos diagramas Eh-pH ainda não terminou. Devemos notar, por exemplo, que as áreas de estabilidade na Fig. 9-4 foram estabelecidas para compostos puros de ferro. A substituição isomórfica do ferro por outros metais é freqüente, em particular magnésio e manganês na siderita e na magnetita, e estas impurezas alteram os limites das áreas. As concentrações de Fe^{++} e Fe^{3+} são corretas, mas, para uma maior precisão, elas deveriam ser suplementadas com os outros íons de ferro: FeOH^+ , FeOH^{++} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; acontece que, neste caso, estas substâncias são desprezíveis, em comparação com os íons simples. Finalmente, variações de um mineral de ferro para outro são bastante lentas, de forma que acontece de um composto persistir metastavelmente sob condições tais que as relações de equilíbrio indicadas no diagrama não permitiriam tal acontecimento.

Com tôdas estas limitações e restrições, serão os diagramas Eh-pH compensadores, para fins geológicos, considerando-se o tempo e o esforço necessários para construí-los? Esta mesma pergunta pode ser feita a respeito de qualquer representação quantitativa de relações geológicas baseadas em dados de laboratório para compostos simples e soluções. A resposta deve ser dada pela experiência: será que os diagramas resumem realisticamente as observações geológicas e conduzem a previsões que podem ser verificadas por comparação com as ocorrências de campo? No caso dos diagramas Eh-pH a resposta é um "sim" com restrições. Este tipo de gráfico é cada vez mais usado na literatura moderna para indicar relações químicas na climatização e sedimentação, mas a equivalência com as observações geológicas está longe de ser perfeita.

PROBLEMAS

- Na medida do possível, ordene os compostos abaixo segundo, (a) pH decrescentes, (b) Eh decrescentes. Quando a ordenação for ambígua, explique por quê.
 - Água marinha próxima à superfície, nos trópicos.
 - Água do solo do horizonte A de um podzol.
 - Água de um vale temporário no Vale da Morte.
 - Água do solo do horizonte A de um tchernozem.
 - Água de um lago no estado de New York.
 - Água de um riacho que drena uma área xistosa contendo abundância de pirita.
 - Água de um pântano no norte do Canadá.

- Qual dos compostos abaixo pode ser formado, continuando a existir em ambientes quase superficiais? Para aqueles que não podem apresente justificativas para sua resposta.

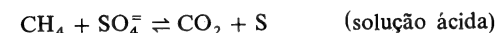
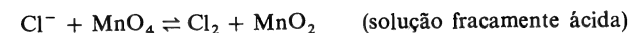
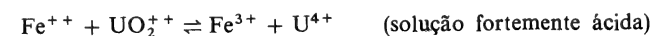
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	MnO_4^-	CoCl_3	Ag
UO_2^{++}	K_2S	H_2CO_3	SiO
SO_4^-	Zn	Al^{3+}	Mn

- Num diagrama pH-Eh, como o da Fig. 9-3, desenhe as curvas para as seguintes semi-reações:

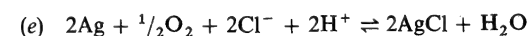
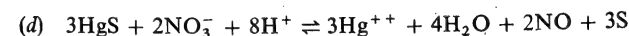
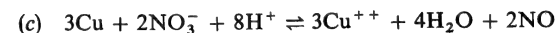
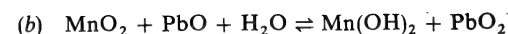
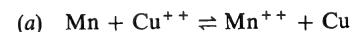
- $\text{I}^- - \text{IO}_3^-$
- $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}_2\text{O}_7^-$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{CrO}_4^-$
- $\text{Sn} - \text{Sn}^{++}$ e $\text{Sn} - \text{Sn}(\text{OH})_3^-$
- $\text{V}^{3+} - \text{VO}^{++}$ e $\text{V}(\text{OH})_3 - \text{VO}(\text{OH})_2$
- $\text{H}_2\text{S} - \text{S}$, $\text{HS}^- - \text{S}$ e $\text{S}^{=} - \text{S}$
- $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{SO}_4^-$ e $\text{SO}_3^- - \text{SO}_4^-$

Onde for necessário assumir uma concentração para algum íon que não seja H^+ e OH^- , use $10^{-5}M$.

- Complete e estabeleça o equilíbrio para as reações de oxidação-redução que se seguem. (Um método para estabelecer o equilíbrio está indicado no Apêndice X.)



- A partir dos dados do Apêndice IX, determine E^0 e calcule ΔF^0 para as seguintes reações:



- Numa água lacustre com um pH de 5 e um potencial de oxirredução de +0,30 volt, que concentração de íon cúprico poderia existir em contato com cobre metálico?

- Qual deveria ser o potencial de oxirredução de um ambiente para que as concentrações de Fe^{++} e Fe^{3+} fossem iguais?

8. As perguntas seguintes referem-se à Fig. 9-4:

- (a) Descreva a sequência de minerais de ferro que se formam a partir de uma solução com Eh constante a $-0,2$ volt quando o pH aumenta lentamente a partir de um valor inicial de 4?
- (b) Descreva a sequência dos produtos da oxidação da siderita em contato com uma solução cujo pH é mantido em 9 enquanto ocorre a oxidação.
- (c) O íon férrico simples Fe^{3+} desempenha algum papel em soluções comuns quase superficiais? Em que tipos de ambientes geológicos pode sua concentração tornar-se apreciável?

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

- BAAS BECKING, L. G. M., I. R. KAPLAN e D. MOORE, "Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials", *Jour. Geology*, vol. 68, págs. 243-284, 1960. Uma completa tabulação das medidas registradas de Eh e pH nos meios naturais e uma discussão dos fatores que limitam estas variáveis em diferentes situações geológicas.
- BARNES, I. e W. BACK, "Geochemistry of iron-rich ground water of southern Maryland", *Jour. Geology*, vol. 72, págs. 435-447, 1964. Um bom exemplo de recentes medições cuidadosas de Eh e pH em ambientes naturais.
- BUTLER, J. N., *Ionic Equilibrium, a Mathematical Approach*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1964. Os Capítulos 1 e 14 apresentam uma boa e resumida discussão dos equilíbrios de oxirredução do ponto de vista químico.
- GARRELS, R. M. e C. L. CHRIST, *Solutions, Minerals, and Equilibria*, Harper & Row, Publishers, Incorporated, New York, 1965. Esta é a referência-padrão sobre medições e utilização dos potenciais de oxidação para aplicações geológicas. O livro contém muitos diagramas Eh-pH e dá exemplos detalhados indicando como os diagramas são construídos e interpretados.
- LATIMER, W. M., *Oxidations Potentials*, 2.^a ed., Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J., 1952. Embora atualmente obsoleto, este livro continua uma fonte conveniente de dados sobre potenciais de oxirredução.
- SATO, M., "Geochemical environments in terms of Eh and pH", *Econ. Geology*, vol. 55, págs. 928-961, 1960. Provas experimentais de que o limite superior de potenciais de oxidação na natureza é determinado por uma etapa de controle de regime envolvendo peróxido de hidrogênio em lugar de ser determinado pela oxidação da água.
- SILLÉN, L. G., "Stability constants of metal-ion complexes, Sec. I: Inorganic ligands", *Chem. Soc. London Spec. Pub.* 17, 1964. A compilação mais completa e mais atualizada de potenciais de oxirredução.

10 oxidação e redução na sedimentação

Com uma compreensão prévia das relações de energia em reações químicas, retornamos agora a algumas questões não respondidas em discussões anteriores sobre processos sedimentários. Aqui, nossos interesses serão os elementos que sofrem oxidação e redução durante a sedimentação, em complemento às reações de hidrólise e precipitação que consideramos previamente. Os três elementos mais abundantes dentre estes e aqueles nos quais este capítulo está primordialmente interessado são o ferro, o manganês e o enxofre. Nós deveríamos adicionar o carbono a esta lista, pois ele também é oxidado e reduzido numa variedade de processos durante a formação de sedimentos, mas as reações do carbono são tão complexas e tão diferentes das dos outros elementos que elas requerem um capítulo especial todo para elas (Capítulo 11).

10-1. SEDIMENTOS DE FERRO

Os contornos gerais da geoquímica sedimentária do ferro são nítidos a partir dos diagramas Eh-pH do último capítulo. Nós reveremos brevemente a interpretação destes diagramas e, então, consideraremos outros aspectos sobre o comportamento do ferro, os quais não são tão facilmente reduzíveis a termos quantitativos.

O ferro, em minerais de rochas ígneas, é parcialmente oxidado durante a climatização, resultando nas familiares colorações castanha, amarela e vermelha das rochas de superfície, e é parcialmente dissolvido sob a forma de íon ferroso, Fe^{++} . Este íon pode ser transportado a grandes distâncias se a solução permanece redutora e levemente ácida ou ainda, se o íon não é misturado com outros íons que formam compostos insolúveis. Uma grande variedade de íons pode causar a precipitação, sendo os mais comuns o carbonato, o sulfeto e o silicato; a reação de precipitação para qualquer destes íons é favorecida por um aumento na alcalinidade da solução. O sulfeto de ferro precipita somente sob condições muito redutoras, ou a partir de soluções nas quais a concentração do sulfeto é anormalmente alta. A precipitação de siderita, um silicato de ferro (por exemplo, chamosita), ou magnetita depende da concentração relativa de ânions. A oxidação para hematita ou goethita realiza-se a qualquer instante durante o transporte, em soluções de qualquer acidez dentro da gama normal, mas a reação ocorre mais facilmente sob condições alcalinas. Estas são as conclusões geologicamente úteis que podem ser obtidas da Fig. 9-4 e de diagramas similares.

Assim, a química essencial da deposição de ferro é bastante simples. O metal permanece em solução enquanto um sensível equilíbrio de condições é mantido, e precipita, sob a forma de um dos seis compostos possíveis, quando as condições mudam. As situações geológicas nas quais ocorre a precipitação são bem conhecidas: por oxidação, quando nas condições de mineral de ferro original, antes que qualquer transporte tenha-se dado; por oxidação no solo proveniente da rocha original, depois de apenas um pequeno movimento na camada do solo; por oxidação em riachos, lagos ou pântanos, quando a água é areada e já perdeu seu conteúdo de matéria orgânica; na água do mar, sob a forma de óxido se a água é areada, sob a forma de carbonato ou silicato se a água é brandamente redutora, sob a forma de sulfeto se o potencial de oxirredução é baixo e o teor de enxofre é grande. A deposição de ferro ocorre hoje em dia em tais ambientes; ambientes similares podem ser plausivelmente reconstituídos para sedimentos ferríferos do passado. Um exemplo particularmente claro da resposta de sedimentos de ferro em alteração das condições é fornecido pelo estudo de James (1954) da "formação de ferro" pré-cambriana do distrito do Lago Superior.

James fornece prova de que as rochas da formação ferrosa contendo hematita originaram-se como sedimentos formados num meio oxidante próximo da costa; prova que a siderita, magnetita e grenalita (sob a forma de silicato de ferro) precipitaram sob várias formas em águas mais profundas sob condições bradamente redutoras; e fornece prova de que a pirita formou-se em águas ainda mais profundas, onde a matéria orgânica era abundante.

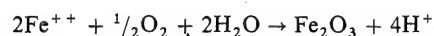
Muitas questões restam para ser esclarecidas. Uma se refere à relação do óxido anidro de hematita com o óxido hidratado goethita, que é o principal constituinte da limonita. A energia livre na reação



é pequena, sugerindo que a formação de hematita ou limonita deveria ser sensível a ligeiras alterações na umidade. As reações, contudo, são lentas, particularmente a reação direta, e, a temperaturas ordinárias, as alterações previstas não ocorrem em proporções consideráveis. O mesmo sucede com a dependência prevista do nível de umidade com a observação geológica, pois a limonita é um produto comum da climatização em desertos e a hematita forma-se, pelo menos localmente, nos trópicos úmidos. As experiências (Schnellmann, 1959) indicam que Fe(OH)_3 recém-precipitado altera-se em goethita nas soluções ligeiramente alcalinas contendo HCO_3^- ou SO_4^{2-} , e, em hematita nas soluções fracamente ácidas contendo Ca^{++} ou Mg^{++} , mas uma explicação para estas relações não é óbvia.

Um segundo item que necessita atenção é o papel do óxido férrico como um colóide. Quando as condições são favoráveis à precipitação do óxido, ele frequentemente permanece em suspensão como um sol estável podendo ser levado a longas distâncias; este é, de fato, o principal método de transporte de ferro em águas de superfície areadas. O sol deveria, aparentemente, ser estabilizado por matéria orgânica que atuasse como colóide protetor, mas experiências destinadas a testar a ação protetora de materiais orgânicos resultantes da decomposição vegetal deram resultados ambíguos. O ferro coloidal é floculado por eletrólitos, particularmente aonde riachos atingem o mar. Provavelmente, a maioria do ferro trazido ao mar é primeiramente precipitado sob a forma de óxido férrico hidratado por floculação do colóide em águas próximas da costa, ricas em oxigênio, e é, apenas posteriormente, reduzido a composto ferroso por contato com matéria orgânica em sedimentos do fundo do mar ou próximo deste.

Uma terceira lacuna na discussão prévia é uma consideração das bactérias como possíveis agentes precipitadores. Certas espécies de bactérias têm a capacidade de utilizar a lenta oxidação de compostos de ferro como uma reação produtora de energia para seus processos vitais. Elas, provavelmente, não ocasionam a ocorrência de qualquer reação, que não ocorreriam de qualquer modo mesmo que fôsse dado tempo suficiente, mas elas servem como catalizadores eficientes para acelerar processos como



As bactérias são ativas na formação de "minérios de ferro dos pântanos", depósitos de limonita que se desenvolvem em pântanos e lagos, ocasionando também, precipitação de óxido férrico ao redor de nascentes. A deposição de óxido férrico causada por bactérias pode resultar em muitos problemas quando ocorre nas paredes de tubos ou nas pás de turbinas. Outras espécies de bactérias provavelmente favoreçam a formação de pirita em ambientes redutores, especialmente os pequenos agrupamentos

arredondados ("frambóides") de grãos de pirita que são freqüentemente abundantes em xistos e rochas pardas.

A mais séria das questões pendentes sobre o ferro é o mecanismo pelo qual os sedimentos de ferro tornam-se segregados dos outros materiais sedimentários. Os vários processos que nós consideramos explicam claramente a maneira pela qual o ferro é transportado e precipitado na natureza, e podemos supor que tais processos se desenvolvem incessantemente nas águas superficiais até hoje; mas, a maioria das águas superficiais movimentam pouco ferro e, conseqüentemente, o ferro precipitado é ofuscado pela massa de outros sedimentos mais abundantes. No entanto, em alguma época do passado, sedimentos ricos em ferro acumularam-se em grandes quantidades, e por longos períodos, sob forma quase pura. Os minérios de Clinton, da era siluriana e as formações de ferro pré-cambrianas do lago Superior são bons exemplos disto. Como é possível que tão grande quantidade de ferro tenha se concentrado num único lugar?

É difícil obter uma resposta convincente pois não temos nenhum exemplo no mundo atual de segregações e precipitações de compostos de ferro em tão larga escala. Foram sugeridas explicações segundo dois caminhos. De acordo com o primeiro, é necessária uma fonte de ferro mais abundante do que é habitual. A fonte normalmente sugerida são os vulcões — rios submarinos de lava, fontes submarinas, ou, talvez, a rápida climatização de lavas máficas e tufos. Uma confirmação deste fato é a existência de fontes ricas em ferro nas proximidades dos vulcões modernos. Um segundo tipo de explicação supõe que a climatização comum pode atuar como meio de concentração externo, desde que exista uma massa de terra de baixo nível e uma prolongada e contínua ausência de movimentos orogênicos. A dissolução do ferro em quantidades acima do normal é favorecida se o clima for quente e úmido, e a terra suportar uma vegetação luxuriante, fazendo que o Eh e o pH das águas dos rios e do solo sejam baixos. Podemos imaginar a precipitação do ferro de tais soluções, sem o acompanhamento de muito material clástico, num braço de mar ou numa bacia fechada, onde o efeito das ondas e das correntes é de pequena monta. Tal conjunto de condições é geologicamente razoável; assumir a persistência deste ambiente favorável por longos períodos sem perturbações tectônicas já é mais difícil, porém existem outras provas de calma tectônica por longos períodos nos registros geológicos.

Na discussão crítica das condições necessárias para acumulações em grande escala de depósitos de ferro, James (1966) observou que a hipótese da climatização e a hipótese vulcânica não são realmente contraditórias e cada uma delas pode explicar alguns dos depósitos. Desde que íntima associação com rochas vulcânicas pode ser demonstrada apenas em alguns dos minérios de ferro, James tende a favorecer a idéia da climatização e deposição numa bacia restrita como sendo a forma mais generalizada de concentração. Para explicar os abundantes minérios ferrosos da era pré-cambriana, quando a abundância de vegetação não poderia ter auxiliado a dissolução do ferro, James oferece a sugestão adicional de que a atmosfera nos tempos pré-cambrianos poderia ter contido mais dióxido de carbono do que a atmosfera de hoje, o que teria tornado as águas superficiais mais ácidas e, conseqüentemente, mais eficazes na decomposição dos minerais silicosos. Segundo esta hipótese, não só o ferro, mas também o silício seriam liberados e dissolvidos por tais águas e esta hipótese tem o mérito de explicar também as grandes quantidades de calcedônia e quartzo que estão misturadas aos minerais de ferro dos minérios pré-cambrianos.

10-2. SEDIMENTOS DE MANGANÊS

A química do manganês é muito parecida com a do ferro. Em soluções com baixo potencial de oxirredução e baixo pH, tanto o manganês como o ferro são estáveis sob forma de íons bivalentes. Ambos formam carbonatos, sulfetos e silicatos que são bastante insolúveis em soluções neutras ou básicas. Ambos são facilmente oxidados nas condições da superfície, formando óxidos muito insolúveis de valência superior. Os pormenores da química de ambos os elementos são diferentes: na natureza, o manganês apresenta duas valências superiores, +3 e +4, enquanto que o ferro apresenta somente a valência +3; a oxidação dos compostos de manganês exige maiores potenciais do que a oxidação dos compostos de ferro; o sulfeto de manganês, MnS , é mais solúvel do que o FeS , e o sulfeto duplo, MnS_2 , é muito menos estável do que o FeS_2 (pirita ou marquesita). No laboratório, onde se pode obter facilmente potenciais de oxirredução mais altos, o manganês também difere do ferro em sua capacidade em formar compostos estáveis nos quais sua valência é +6 (manganatos; por exemplo Na_2MnO_4) ou +7 (permanganatos; por exemplo, KMnO_4).

A Fig. 10-1 mostra um diagrama Eh-pH para o manganês sob forma simplificada. Para facilitar a comparação entre o manganês e o ferro, o diagrama foi elaborado com as mesmas concentrações fixas, de carbonato e enxofre dissolvidos, que foram utilizadas na Fig. 9-4: $1M$ de carbonato e $10^{-6}M$ de enxofre. O diagrama mostra que o MnO_2 é o composto de manganês estável a altos potenciais de oxirredução, independentemente do valor do pH; que outros óxidos podem se formar a potenciais de oxirredução mais baixos em soluções básicas; que o MnCO_3 é estável dentro de largas faixas de Eh e pH se o teor de carbonato dissolvido for alto; e que o MnS não se formará a não ser que o sulfeto seja muito mais concentrado e o carbonato menos concentrado (de fato, não se formará a não ser que o enxofre total dissolvido exceda o carbonato total de um fator maior do que 100). Os silicatos de manganês (por exemplo, rodonita, tefroita, neotocita) ocupariam uma área considerável na parte direita do diagrama se a sílica dissolvida for alta e o carbonato baixo.

De forma mais acentuada do que acontece com os compostos de ferro, as áreas de estabilidade dos minerais de manganês podem ser modificadas por variações de composição. A simples fórmula MnCO_3 é razoavelmente precisa para rodocrosita e Mn_3O_4 para a hausmannita, mas Mn_2O_3 não representa bem a manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e a braunita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$). MnO_2 é adequado para a pirolusita mas não para o psilomelânio ou o asbolano. Como os minerais são, obviamente, as formas mais estáveis sob condições naturais, as áreas de estabilidade dos minerais devem ser algo maiores do que as dos compostos simples. Assim, o diagrama indica que o psilomelânio (representado por MnO_2) não se formará como um mineral primário juntamente com a hausmannita, mas esta combinação foi registrada em depósitos a baixa temperatura; evidentemente, a área do psilomelânio seria maior do que a indicada para MnO_2 . Exceto para a relação psilomelânio-hausmannita, as associações de minerais de manganês primários encontrados na natureza estão de acordo com o diagrama.

A relação entre os minerais de ferro e manganês pode ser estudada sobrepondo a Fig. 10-1 à Fig. 9-4. A diferença mais óbvia, que aparece imediatamente, é a extensão muito maior da área do carbonato, no caso do manganês e da área muito maior dos óxidos, no caso do ferro. Isto é uma representação pictórica do fato de que os compostos de ferro oxidam mais facilmente em ambientes naturais. O tamanho da área do MnCO_3 , naturalmente, é uma consequência do alto teor de carbonato assumido;

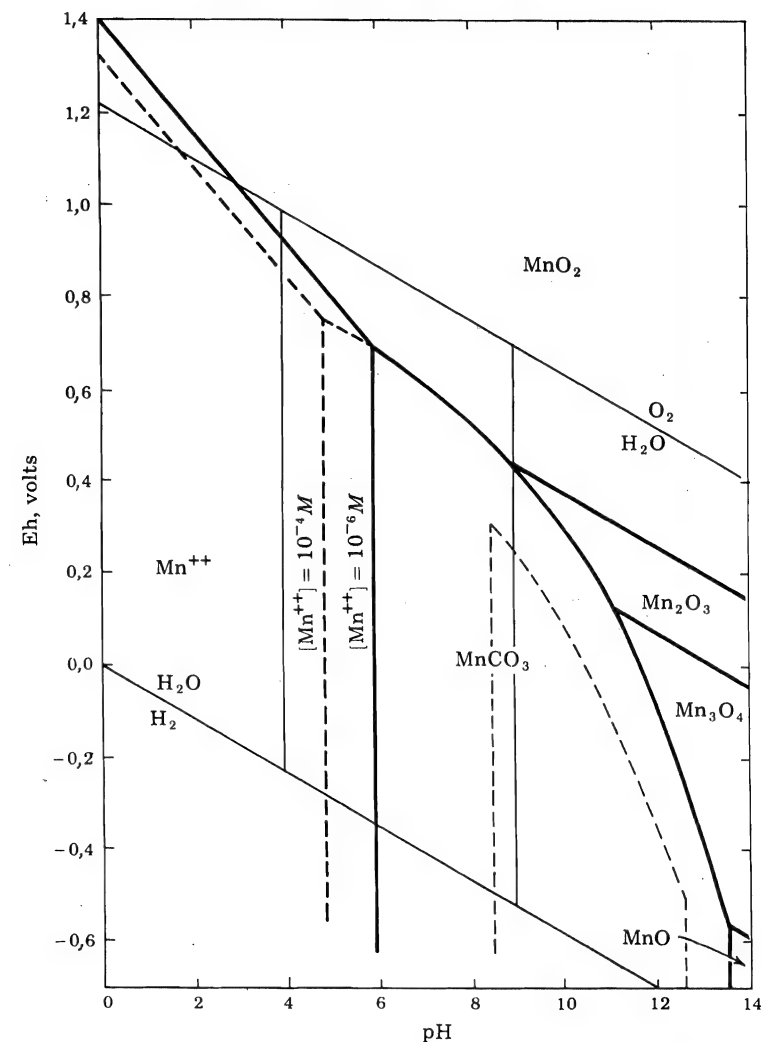


FIG. 10-1. Diagrama Eh-pH indicando as áreas de estabilidade de minerais comuns de manganês. As concentrações admitidas são as mesmas da Fig. 9-4: carbonato total, $1M$; enxofre total, $10^{-6}M$.

para indicar como a área diminuiria para concentrações de carbonato mais baixas, as linhas tracejadas mais finas na área do MnCO_3 indicam seu contorno para o carbonato total igual a $0,001M$. Nestas condições de baixo valor para o carbonato os óxidos teriam áreas maiores e dentro da maior parte da gama normal de Eh-pH não se formaria nenhum precipitado de manganês, a menos que a concentração de Mn^{++}

fôsse anormalmente alta. Note que a hematita é estável na presença de compostos de manganês dentro de uma gama considerável de Eh-pH e que, numa grande área de condições ácidas e moderadamente oxidantes, a hematita poderá precipitar quando o manganês permanecer em solução sob a forma de Mn^{++} . A grande estabilidade da pirita é indicada pela presença de uma área de FeS_2 , na Fig. 9-4, mesmo quando o enxôfre tem uma concentração tão baixa quanto $10^{-6}M$, enquanto que não se forma, em correspondência, nenhum mineral de manganês, mesmo a concentrações de enxôfre muito mais altas.

O comportamento sedimentário do manganês, como reconstituído a partir da Fig. 10-1, é análogo ao do ferro. O metal é dissolvido a partir de seus compostos em rochas ígneas sob a forma de Mn^{++} e persiste nesta forma enquanto a solução for ligeiramente ácida e não tão oxidante. A precipitação pode ocorrer sempre que o pH aumenta, desde que o carbonato ou o silicato presente esteja numa concentração suficientemente alta; pode também formar-se sulfetos ou hidróxidos se o Eh for muito baixo. Se a solução tornar-se mais oxidante, digamos por uma prolongada exposição ao ar, o que oxidaria qualquer material orgânico, o manganês precipita sob forma de um dos óxidos. Havendo suficiente exposição ao oxigênio atmosférico, a pirolusita seria finalmente um mineral mais estável. Esta sequência geral de acontecimentos pode ser observada onde quer que haja formação atual de depósitos de manganês e pode-se razoavelmente assumi-la para os depósitos sedimentários de manganês do passado. A facilidade do dióxido em precipitar quando há exposição de soluções de manganês ao ar é demonstrada pelas películas pretas, apresentando freqüentemente formas dendríticas complicadas, depositadas nas superfícies e nas fendas de todos os tipos de rochas expostas à atmosfera.

Da mesma forma que o ferro, os óxidos de manganês mais altos habitualmente precipitam de início sob a forma de colóides e podem ser transportados por longas distâncias sob a forma de sols. Estes sols são uma exceção entre os sols de óxidos pelo fato de terem uma carga negativa e, conseqüentemente, adsorvem, de preferência, cátions da solução. O tipo de cátions normalmente encontrados nos sedimentos de óxido de manganês formam um conjunto algo raro — K^+ , Ni^{++} , Co^{++} , Pb^{++} , Ba^{++} , Cu^{++} são particularmente abundantes — e provavelmente indicam que a adsorção é suplementada pela formação de compostos definidos.

Uma outra propriedade na qual o manganês se assemelha ao ferro é a aceleração da sua oxidação pelas bactérias. Algumas das bactérias que favorecem a precipitação do ferro podem também extrair energia da oxidação do manganês e, pelo menos, duas espécies preferem aparentemente o manganês. Aqui também, a função das bactérias é apenas acelerar uma reação que é termodinamicamente possível, isto é, uma reação que se daria de qualquer forma se houvesse tempo suficiente. A precipitação do óxido de manganês pelas bactérias tem sido uma grande dor de cabeça nas tubulações industriais e municipais de suprimento de água e, na natureza, é provavelmente a responsável pela formação de óxidos de manganês nos lagos e pântanos.

10-3. A SEPARAÇÃO DO MANGANÊS DO FERRO

Para o manganês, bem como para o ferro, a grande incógnita da sua geoquímica de sedimentação não são os processos químicos em si — estes são compreensíveis, a não ser em seus menores detalhes —, mas o mecanismo pelo qual os compostos de manganês separam-se de outros sedimentos. Os compostos de manganês ocorrem

em pequenas quantidades em quase todos os sedimentos, o que poderia ser esperado pelo seu comportamento como descrito acima: mas, localmente, os compostos de manganês são segregados por processos sedimentários de suficiente pureza formando excelentes minérios. Aqui, o mistério é maior do que no caso dos depósitos de ferro, uma vez que devemos explicar não somente como os compostos de manganês chegam a se separar dos outros sedimentos clásticos e químicos, mas também como eles são separados dos compostos de ferro que existem em maior quantidade e são muito semelhantes aos de manganês.

Podemos começar, como fizemos com o ferro, assumindo soluções anormalmente ricas em manganês ou assumindo a ação de processos erosivos normais sujeitos a um controle rígido de Eh e pH por longos períodos de tempo. As soluções ricas em manganês são um postulado suficientemente plausível, uma vez que tais soluções podem ser observadas em fontes localizadas em áreas vulcânicas. Assumir a existência de uma solução contendo quase que exclusivamente manganês, produzida por algum misterioso processo vulcânico subterrâneo, não é uma hipótese muito satisfatória pois ela não pode ser nem verificada nem utilizada para fazer previsões de qualquer utilidade. Tal hipótese poderá ser necessária, mas antes de assumi-la devemos explorar todas as possíveis alternativas. Uma erosão contínua durante muito tempo pode também tornar-se plausível, mas os comportamentos do manganês e do ferro são tão similares que as condições, sob as quais eles podem ser quantitativamente separados, são limitadas.

As soluções obtidas diretamente pela climatização de rochas ígneas, ou pela ação de ácidos quentes sobre rochas ígneas, contêm muito mais ferro do que manganês, aproximadamente cinquenta vezes mais, que a relação média entre ferro e manganês na crosta terrestre. Isto é estabelecido tanto por análise de soluções na natureza como por experiências de laboratório. Se tais soluções forem expostas ao ar e forem tornadas abruptamente básicas, ambos os metais precipitam, resultando na formação de minerais de ferro com uma pequena mistura de manganês; isto corresponde a um dos tipos de minério de ferro. Se, por outro lado, o pH aumentar muito lentamente, os compostos de ferro atingem o limite de solubilidade antes dos compostos de manganês e, assim, podem precipitar, enquanto que o manganês permanece na solução. As condições mais comuns são oxidantes, de modo que o primeiro composto é o óxido férrico. Este processo para isolar o manganês numa solução pode ser demonstrado no laboratório e é também comum na natureza. Encontram-se, por exemplo, depósitos de nascentes quando um precipitado rico em ferro acumula-se perto da nascente e um precipitado rico em manganês a uma certa distância. A precipitação do manganês, depois que o ferro se separou, pode ser efetuada numa das seguintes maneiras: sob forma de óxido, se as condições são oxidantes e a solução se torna mais alcalina, ou então sob forma de carbonato ou silicato, se as condições se tornam redutoras.

Este método de separação é tão eficaz que somos tentados a adotá-lo como um método generalizado de separação do manganês em soluções quase superficiais. Mesmo quando soluções ricas em manganês aparecem em regiões vulcânicas, pode-se supor que o ferro, originalmente presente, foi precipitado antes que as águas atingissem a superfície. Isto certamente exigiria que a formação dos depósitos de manganês fosse acompanhada pela precipitação de quantidades muito maiores de minerais de ferro na vizinhança, seja na superfície, seja sob o solo. Até agora, as evidências de campo não indicam que os minerais de ferro ocorram em grande abundância perto de depósitos sedimentários de manganês; daí se conclui que o mecanismo de separação acima sugerido nada mais é, por enquanto, do que uma hipótese plausível.

Utilizou-se também a diferença de comportamento dos óxidos coloidais dos dois metais para explicar sua separação na natureza. Os dados quanto ao comportamento dos dois colóides são contraditórios, o colóide de manganês parecendo ser mais estável sob certas condições e o de ferro sob outras. É muito provável que diferenças entre os colóides possam produzir ligeiros enriquecimentos locais de um metal ou de outro, mas não há provas que confirmam a hipótese de que depósitos de óxidos de manganês quase puros possam se formar desta maneira. As bactérias também podem ser responsáveis por uma separação parcial localizada de ferro e manganês, uma vez que espécies diferentes afetam os dois metais de forma diferente, mas também neste caso nem as experiências nem as observações geológicas sugerem que um completo isolamento do manganês possa se produzir desta maneira.

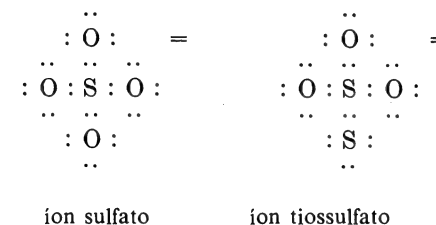
Baseando-se nos dados disponíveis no presente, a melhor hipótese geral para explicar como se pode formar depósitos de ferro puro e de manganês puro, nos processos sedimentários, é a que se baseia na separação como um resultado de oxidação e solubilidade diferenciais.

As diferenças na solubilidade dos compostos e no potencial de oxidação fornecem também uma possível explicação para as diferenças de comportamento do ferro e do manganês no mar. Parte do ferro carregado para o mar é precipitado em águas rasas, sob forma de óxido férrico, onde a água é oxidante, ou, sob forma de siderita ou pirita, nas águas mais redutoras dos sedimentos do fundo ou perto do fundo. O manganês pode ser precipitado somente perto do litoral, pois seus óxidos são facilmente reduzíveis em presença de matéria orgânica e seus sulfeto e carbonato são demasiadamente solúveis para permanecer por muito tempo em contato com a água do mar, exceto nos casos em que há uma concentração anormalmente alta de Mn^{++} . Consequentemente, a maior parte do manganês no final é transportada para o alto mar, em cuja profundidade ele aparece sob forma de nódulos de manganês. Estes são massas de dióxido de manganês, cujas dimensões variam desde partículas muito pequenas até blocos com cerca de um metro de diâmetro e são em tamanha abundância, em certas partes do fundo dos oceanos, que foi seriamente considerada sua exploração comercial. Os nódulos sempre contêm óxido de ferro juntamente com o óxido de manganês em proporções de até 50%, contendo também, freqüentemente, cerca de 1% de metais mais raros tais como cobre, cobalto e níquel. A origem do manganês nos nódulos é ainda matéria discutível. O mecanismo acima descrito para o transporte do manganês de águas rasas para águas fundas é uma hipótese plausível, mas a freqüente associação entre zonas de abundância de nódulos com áreas de rochas vulcânicas máficas no fundo do mar sugere que, pelo menos, parte do metal pode provir da climatização submarina local.

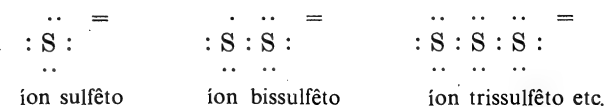
10-4. SEDIMENTOS DE ENXÔFRE

O enxôfre é um terceiro elemento comum cuja geoquímica sedimentária envolve reações de oxirredução. Suas valências mais comuns, em meios sedimentários, são -2 (sulfetos), 0 (elemento negativo), e +6 (sulfatos). Diversas outras valências "formais" são possíveis devido à singular capacidade do enxôfre em substituir o oxigênio nos anjões e formar anjões divalentes consistindo em grupos de dois ou mais átomos de enxôfre. Ambas estas capacidades têm sua origem na estrutura dos elétrons no átomo:

o átomo neutro tem 6 elétrons de valência, permitindo-lhe desempenhar o mesmo papel que o oxigênio,



permitindo também que um átomo complete uma camada estável de 8 elétrons por junção com outro átomo,



O íon tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), no qual o enxôfre tem uma valência formal de +2, não foi encontrado em minerais, mas foi encontrado em soluções na natureza. Entre os polissulfetos, o único que forma minerais estáveis é o bissulfeto, que aparece na pirita (FeS_2), marquesita (FeS_2), e em algumas espécies raras. O enxôfre, na pirita e na marquesita, pode ser considerado como tendo uma valência formal de -1, ou um dos átomos de enxôfre terá uma valência igual a -2 e o outro igual a zero.

O diagrama Eh-pH da Fig. 10-2 mostra quais as espécies de compostos de enxôfre estáveis em soluções a pressões e temperaturas ambientes. Os íons de tiosulfatos e polissulfeto não aparecem no diagrama, uma vez que sua existência sob condições ambientes é apenas metastável. A estreita cunha indicada por S_{th} na parte esquerda do diagrama significa que o enxôfre nativo tem uma pequena área de estabilidade em contato com soluções quase superficiais. As outras áreas estão indicadas com as fórmulas dos principais íons ou moléculas presentes. Sobre a maior parte de cada área, a espécie designada representa mais de 99% da concentração de enxôfre total em solução, tendo, conseqüentemente, uma concentração próxima de 0,001M nas condições específicas indicadas na Fig. 10-2. Nas proximidades de cada linha divisória, a concentração diminui; a linha em si representa o conjunto dos pontos nos quais as duas espécies de cada lado da linha têm concentrações iguais, aproximadamente 0,0005M. Note-se que o enxôfre dissolvido nas soluções da superfície terrestre apresenta somente duas valências principais, +6 e -2; que o único íon de enxôfre importante nas soluções oxidantes é SO_4^{2-} ; que as soluções redutoras contêm principalmente H_2S para pH menor do que 7 e HS^- para pH maior do que 7; e que $S^=$ nunca é um constituinte principal de qualquer solução geologicamente importante. Isto não significa que a função geológica do $S^=$ é desprezível. Embora sua concentração seja muito baixa nas áreas de HS^- e H_2S , ele é capaz de precipitar muitos íons de metais pesados sob forma de sulfetos insolúveis.

Neste diagrama, como em qualquer diagrama Eh-pH, devemos notar mais uma vez que os limites são calculados para condições de equilíbrio. Na realidade, a redução do sulfato para sulfeto é muito lenta, tão lenta que se torna imperceptível a não ser

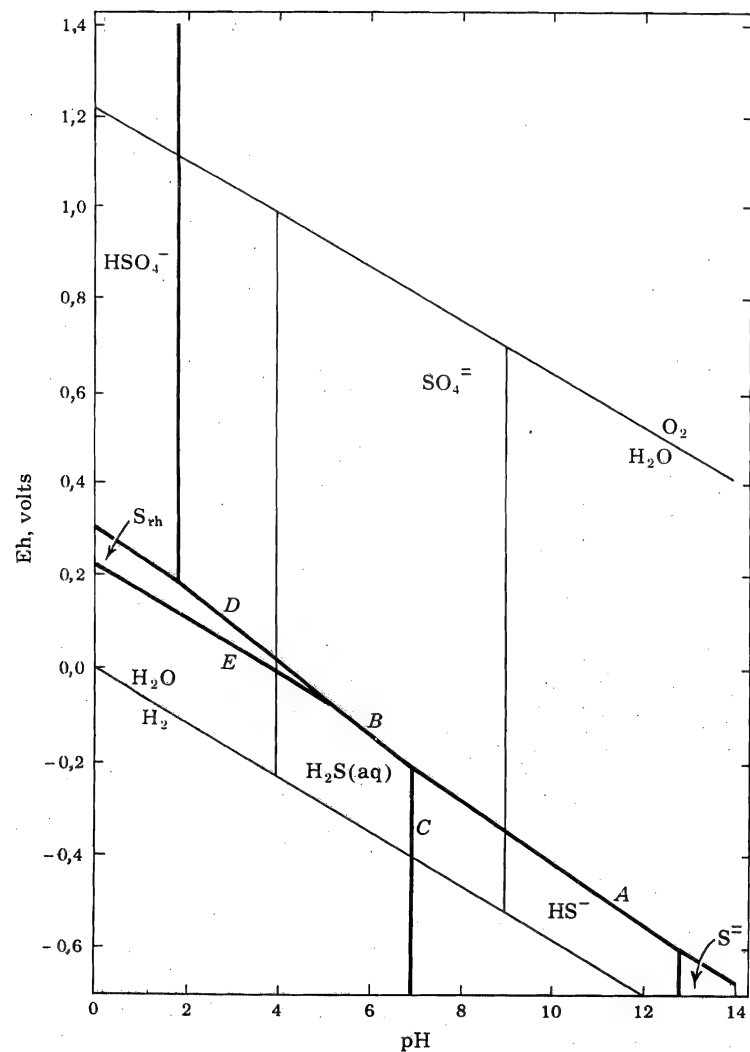


FIG. 10-2. Diagrama Eh-pH para espécies estáveis de enxôfre a 25°C e a 1 atm de pressão total. Assumida a concentração de 0,001M para o total de espécies de enxôfre dissolvidas.

que haja presença de bactérias, de maneira que o $\text{SO}_4^{=}$ pode ter uma existência, pelo menos temporária, em soluções fortemente redutoras. A oxidação dos sulfetos de enxôfre nativo é também uma reação lenta. Ainda mais, certos metais pesados formam complexos iônicos estáveis com várias espécies de enxôfre, de maneira que o diagrama seria mais complicado se estes metais aparecessem em quantidades apreciáveis.

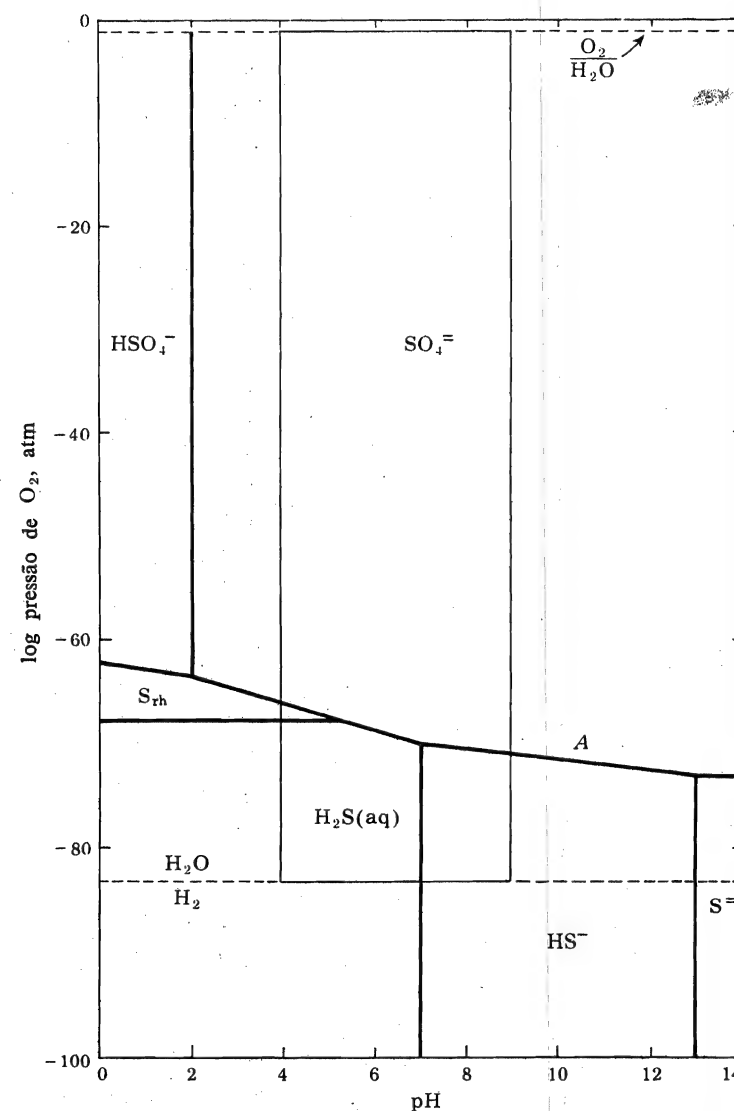
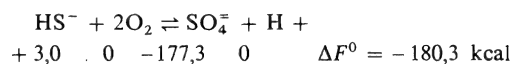


FIG. 10-3. Espécies estáveis de enxôfre em função do pH e de P_{O_2} a 25°C e a uma pressão total de 1 atm. Concentração total das espécies de enxôfre dissolvidas = 0,001M.

As simples relações entre íons de enxôfre podem ser representadas de diversas maneiras. Uma dessas representações é a indicada pela Fig. 10-3, onde o estado de

oxidação de uma solução é mostrado pela pressão parcial do oxigênio e não pelos potenciais de eletrodo. As absurdamente baixas pressões de oxigênio no diagrama, alcançando menos do que 10^{-80} atm, não têm sentido como pressões realmente medidas de gás; elas são simples medições numéricas do estado de oxidação do sistema, obtidas pelo cálculo das energias livres das reações entre as várias espécies de enxôfre. A linha indicada por A, por exemplo, separando as áreas de SO_4^{2-} e HS^- é obtida da equação



A constante de equilíbrio é calculada a partir de ΔF^0 e expressa como um quociente de concentrações:

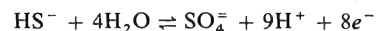
$$\log K = -\frac{-180,3}{1,364} = +132,2$$

$$= \log [\text{SO}_4^{2-}] - \text{pH} - \log [\text{HS}^-] - 2 \log [\text{O}_2]$$

Na linha divisória, por definição, $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HS}^-]$, de forma que a equação se reduz a

$$\log [\text{O}_2] = -\frac{1}{2}\text{pH} - 66,1$$

Por comparação, a linha correspondente na Fig. 9-4, também indicada por A é desenhada calculando-se ΔF^0 e daí E^0 e Eh para a reação



Assim, cada linha num diagrama tem uma linha correspondente no outro; as áreas têm formatos diferentes, mas as relações entre elas são idênticas. Note-se que a área abrangendo condições quase superficiais normais, indicada por linhas finas em ambos os diagramas, é um paralelograma oblíquo no diagrama Eh-pH, aparecendo como um retângulo no diagrama de pressões parciais.

Gráficos de pressões parciais, tais como o da Fig. 10-3, têm a vantagem de poderem ser mais facilmente extrapolados para temperaturas superiores. Por exemplo, o sistema de enxôfre a 227°C está indicado na Fig. 10-4. Note-se que a área do enxôfre nativo desapareceu e que as linhas divisórias foram deslocadas, mas a relação geral entre as espécies de enxôfre em solução permaneceu a mesma.

Diagramas análogos, tendo por coordenadas pressão parcial de oxigênio e pH, podem substituir os diagramas Eh-pH do capítulo anterior. Para incluir outras variáveis, pode-se construir gráficos tendo por coordenadas P_{O_2} e P_{S_2} ou P_{O_2} e P_{CO_2} ; no caso de três variáveis, podem-se construir gráficos tridimensionais. A escolha entre estas diversas possibilidades é determinada simplesmente pelas exigências de cada problema. Para soluções a temperaturas ambientes, os diagramas Eh-pH são geralmente os mais úteis, mas para reações a temperaturas mais altas, em particular reações envolvendo gases, os diagramas de pressões parciais são preferíveis. Garrels e Christ (1965) indicam os detalhes de construção de diversos tipos de diagramas e um bom exemplo da aplicação dos diagramas de pressão parcial a problemas geológicos foi apresentado num trabalho recente de Holland (1965).

É evidente, a partir de qualquer um dos diagramas de enxôfre, que os sulfetos metálicos podem se formar como minerais sedimentários somente em ambientes muito redutores, o que normalmente significa ambientes onde há abundância de matéria orgânica. O sulfeto sedimentário mais comum é, de longe, o bissulfeto de

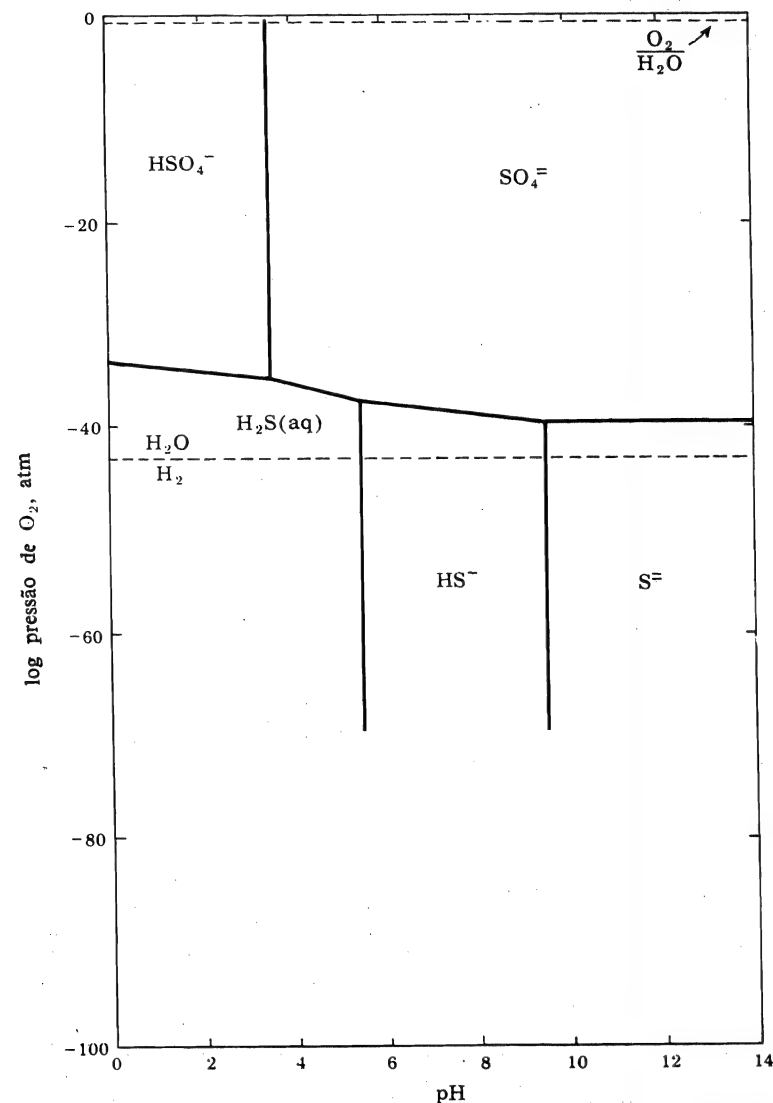


FIG. 10-4. Espécies estáveis de enxôfre em função do pH e de P_{O_2} a 227°C e a uma pressão total de 1 atm. Concentração total do enxôfre dissolvido = 0,001M.

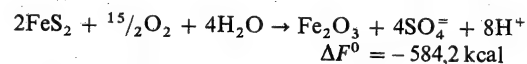
ferro, seja sob forma de pirita ou de marquesita. Ambos os minerais são encontrados em leitos de carvão e em grandes concentrações locais e os cristais de pirita são frequentemente aparentes em xistos pretos e em arenitos betuminosos. A pirita é um constituinte secundário mas muito difundido em rochas sedimentárias sob forma de

grãos finamente disseminados, aparecendo sob o microscópio como agregados esféricos de diminutos cristais. Nas lamas negras atuais, o sulfeto de ferro comumente ocorre sob a forma de um material preto finamente granulado, às vezes chamado de hidrotrilita, cuja fórmula é $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, mas provas recentes obtidas com raios X indicam que se trata, principalmente, de uma variedade criptocristalina de pirita, marquesita ou pirrotita. Este material se altera para um sulfeto cristalino mais grosseiro durante a consolidação do sedimento.

A formação da marquesita exige, provavelmente, condições algo ácidas, enquanto que a pirita pode se formar tanto em soluções ácidas ou fracamente básicas. As condições específicas que conduzem tanto a um caso como a outro não são conhecidas, mas a marquesita é, provavelmente, sempre estável com relação à pirita. Outros sulfetos estão praticamente ausentes dos sedimentos atuais, mas algumas ocorrências de sulfetos de cobre, prata, zinco e chumbo em rochas sedimentárias mais antigas podem ser plausivelmente explicadas como resultados de processos sedimentários do passado.

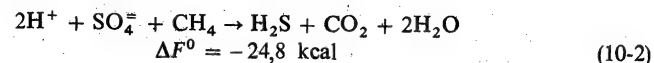
No outro extremo da escala de valências estão os sulfatos, cuja formação exige condições fracamente oxidantes. Os mais comuns entre os sulfatos são dois compostos de cálcio, gesso e anidrita, mas muitos outros podem se formar sob condições especiais. A jorositita $[\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ é ocasionalmente encontrada sob forma de mineral sedimentário; a celestita (SrSO_4) é um constituinte secundário de muitos calcários, embora, provavelmente, não como um sedimento primário; uma variedade de sulfatos de potássio, magnésio e sódio ocorrem em leitos de evaporitos. Geralmente, os minerais de sulfatos aparecem somente em rochas sedimentárias cuja origem é demonstrada em águas bem arejadas pelo contato com a atmosfera.

A transformação de sulfetos em sulfatos como consequência de um aumento do Eh do meio é comum em zonas de climatização. Em regiões úmidas, a oxidação dos sulfetos produz uma abundância de íons sulfato nas águas superficiais e sub-superficiais; em regiões áridas, o sulfato pode se apresentar mais tangivelmente sob a forma de cristais de gesso ou de sulfatos de ferro ou cobre menos comuns. Localmente, a reação é catalisada por bactérias que utilizam a energia desprendida,



Sob certas circunstâncias, particularmente nas soluções fortemente ácidas formadas durante a climatização de depósitos de minérios (Fig. 10-2), a reação pode não se completar inicialmente formando sulfatos, mas pode fornecer enxofre nativo pulverulento.

A reação contrária, a redução do sulfato para sulfeto, ocorre quando o sulfato entra em contato com matéria orgânica. As experiências indicam que a reação é demasiadamente lenta para ser significativa sem o auxílio de bactérias, uma espécie particular de bactérias (anaeróbicas) que utilizam este processo de redução tanto para fonte de energia quanto para fonte de oxigênio. Tomando como exemplo o mais simples dos compostos orgânicos, a metana, podemos escrever



O CO_2 e o H_2O são os mesmos que os produzidos pela respiração em organismos aeróbicos. A simples reação da Eq. (10-2) deve ser considerada meramente simbólica;

não foi demonstrado, em laboratório, que ela se dê com metana mas somente com materiais orgânicos mais complexos. A produção comumente observada de grandes quantidades de H_2S nos sedimentos ricos em matéria orgânica de lagos estagnados e bacias marítimas isoladas é uma prova de que tais reações ocorrem na natureza.

O enxofre nativo ocorre em rochas sedimentárias geralmente nos lugares onde o gesso ou a anidrita estão em contato, ou estiveram recentemente em contato, com petróleo e gás natural. Os maiores depósitos dos Estados Unidos estão associados com as rochas de cobertura de abóbadas salinas ao longo da costa do Golfo do México. Abóbadas salinas são tampões subterrâneos de sal, com diâmetros variando entre algumas centenas a algumas dezenas de metros, obviamente erguidas através de espessos leitos de rochas sedimentárias cenozóicas. Acima do sal numa abóbada típica está a "rocha-tampão", consistindo principalmente de gesso ou anidrita mais calcita, numa camada irregular de algumas dezenas de metros de espessura. Dentro e sob o tampão de algumas abóbadas encontram-se enormes massas de enxofre nativo, geralmente acompanhadas de betume sólido ou bolsões de óleo; as maiores acumulações de petróleo — as acumulações responsáveis pela maior parte da produção dos campos petrolíferos da Costa do Golfo — estão encapsuladas pelos lados das abóbadas nas camadas sedimentárias voltadas para cima e fragmentadas.

A origem do enxofre nas abóbadas salinas tem sido objeto de acaloradas discussões. A íntima associação como minerais de sulfato de cálcio, a disponibilidade de abundante material orgânico servindo de agente redutor e a demonstrada presença de bactérias redutoras do enxofre na rocha-tampão tornam plausível a hipótese de que os sulfatos são a fonte primordial de enxofre. A hipótese foi fortalecida por trabalhos de laboratório indicando que o sulfato de cálcio é de fato reduzido sob condições que simulem as de um tampão natural (Feely e Kulp, 1957). As experiências indicam que a reação se dá em dois estágios: uma redução a sulfeto catalisada por bactérias, de acordo com o modelo geral da Eq. (10-2), seguida de uma oxidação do sulfeto a enxofre, com ou sem o auxílio de outras espécies de bactérias. A existência de compostos de sulfetos, tanto H_2S como pequenas quantidades de pirita, na rocha-tampão ajudam a confirmar este mecanismo. A calcita do tampão pode ser razoavelmente interpretada como um subproduto da reação, formada pela combinação do Ca^{++} liberado pela redução do sulfato com o CO_2 formado pela oxidação de compostos de carbono. Os componentes observados da rocha-tampão enquadram-se tão bem nesta configuração e a confirmação experimental é tão convincente que as outras alternativas, considerando o enxofre como produto de atividade vulcânica ou como produto de deposição de soluções hidrotérmicas, são hipóteses amplamente desacreditadas.

Não parece haver necessidade de outras confirmações para a hipótese da redução do sulfato, mas é interessante notar que as medições das relações de isótopos no enxofre e no carbono apresentam convincente concordância com este mecanismo. Os dois principais isótopos estáveis do enxofre, S^{32} e S^{34} , estão ligeiramente separados por processos de oxidação e redução a baixas temperaturas, de tal forma que o isótopo mais pesado acha-se concentrado nos minerais de sulfato e o isótopo mais leve nos minerais de sulfeto. O tamanho desta separação depende de muitos fatores, incluindo temperatura, grau de complemento e velocidade da reação, de maneira que uma previsão quantitativa não é possível. Mas, desde que o sulfeto e o enxofre nativo são formados por redução do sulfato, suas relações $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$ deveriam ser consistentemente mais altas do que as relações nos minerais associados de sulfato de cálcio, o que é amplamente confirmado. As relações deveriam também apresentar uma maior variação entre si do que as encontradas no enxofre de origem vulcânica o que também é confir-

mado. Os isótopos estáveis de carbono, C^{12} e C^{13} , estão suficientemente separados no processo de fotossíntese de maneira que o carbono na matéria orgânica é frequentemente distinguível do carbono inorgânico por um ligeiro enriquecimento de C^{12} ; o fato de que o carbono, nos tampões das abóbadas salinas, apresenta uma relação um tanto alta de C^{12}/C^{13} , comparado à maioria dos calcários, é uma boa indicação de que este carbono provém de compostos orgânicos do petróleo e não do CO_2 atmosférico. A confirmação da hipótese da redução do sulfato pela ação de isótopos em dois elementos é um exemplo particularmente bom da utilidade das relações de isótopos como auxiliares da resolução de problemas geológicos.

10-5. OUTROS PROCESSOS DE OXIRREDUÇÃO

Esta discussão de nenhum modo esgota as possibilidades de reações de oxirredução em processos sedimentários. As reações de matéria orgânica, tanto as reações em organismos vivos como nos processos de decomposição, podem ser encaradas como complexas oxidações e reduções envolvendo mudanças de valência do elemento carbono. Colocaremos nossa atenção sobre estas reações no próximo capítulo. O nitrogênio sofre uma série de mudanças de valência, de + 5 em nitratos a - 3 em sais de amônia, mas estas substâncias são tão raras que dificilmente se justifica em tratamento extenso numa discussão geral. O mesmo se aplicaria para transformações de cloretos em percloretos e de iodetos em iodatos, transformações que são consideráveis somente em depósitos de evaporação de algumas localidades.

Mais pertinentes seriam as reações de oxirredução para alguns dos metais mais raros. O cobre, por exemplo, pode existir na natureza como metal nativo, em compostos com uma valência de + 1 (por exemplo, Cu_2S , $CuCl$), e em compostos com uma valência de + 2 [por exemplo, CuS , $Cu_2(OH)_2CO_3$]. A prata e o mercúrio também apresentam transformações de metal nativo em compostos dentro da gama normal de Eh de ambientes sedimentários. A geoquímica do urânio e do vanádio lida amplamente com transformações de uma valência para outra. As reações destes metais, contudo, são raramente consideráveis, exceto nas proximidades de depósitos minerais; por isso nós adiaremos a discussão do comportamento de sua oxirredução para capítulos posteriores sobre minerais metálicos.

PROBLEMAS

- Dentre os seguintes processos que se dão em sedimentos ou durante a sedimentação, quais envolvem oxidação, quais envolvem redução e quais não envolvem nenhuma destas reações?
 - Precipitação de gesso na evaporação de água do mar.
 - Perdas de matéria orgânica de um sedimento por decomposição.
 - Formação de pirita, em sedimentos marinhos, alguns centímetros abaixo da "interface" sedimento-água.
 - Precipitação de fosfato sob a forma de fluorapatita na água do mar.
 - Floculação de um solvente de óxido férrico trazido ao mar por um rio.
 - Precipitação de dióxido de manganês da água do solo passando através de arenitos.
 - Precipitação de sílica da água de uma terma.

- Desenvolvimentos de cristais de gesso em argilas originalmente ricas em matéria orgânica.
- Formação de minerais argilosos, por reação entre sílica dissolvida ou coloidal e alumina, na água do mar.

- Que concentração de Fe^{++} pode existir em presença de $Fe(OH)_3$ a um pH de 6,5 e um Eh de + 0,30 volt? E a um pH de 8,4 e um Eh de - 0,30 volt?
- Demonstre que MnO é um agente oxidante mais forte que o $Fe(OH)_3$ em condições de pH 8 e de pH 4.
- De acordo com as Figs. 10-1 e 9-4, quais dos seguintes pares de minerais poderiam coexistir em equilíbrio a 25°C?

pirita e pirolusita	hausmannita e siderita
hematita e pirolusita	rodocrosita e pirita
magnetita e manganita	rodocrosita e hematita

- A água drenada através de uma "podzol" geralmente tem uma relação Mn/Fe mais alta do que a água original. Sugira uma explicação possível.
- A água emerge de uma nascente com um pH de 4 e uma concentração de Fe^{++} de 1.000 ppm, desce morro abaixo sobre uma superfície calcária. Descreva o que seria visto e explique o que acontece.
- Sob quais condições de Eh, pH, concentrações relativas de Fe^{++} e Ca^{++} poderia a siderita precipitar com pequena, ou nenhuma, presença de calcita?
- Em água do mar bem arejada o Eh é, geralmente, cerca de - 0,40 volt e o pH é cerca de 8,2. Sob tais condições, poderia o manganês precipitar sob a forma de MnO_2 se fosse adicionada uma quantidade de manganês suficiente para dar uma concentração de Mn^{++} de 1.000 ppm? De 1 ppm? De 0,001 ppm de Mn^{++} ?
- Escreva as reações de elétron para os equilíbrios representados pelas linhas B, C, D e E na Fig. 10-2 e, para cada reação, mostre como pode ser estabelecida uma equação expressando Eh como uma função do pH e das concentrações dos outros ions. (O importante aqui é a forma correta da equação; os potenciais-padrão não precisam ser calculados, mas podem ser representados por E^0 .) Poderia alguma destas quatro linhas mudar sua posição se o enxofre total dissolvido fosse aumentado de 0,001 M para 0,1 M? Em que direção seria a mudança?
- Quais linhas da Fig. 10-3 são análogas às linhas B, C, D e E da Fig. 10-2? Para estas linhas, escreva as reações de equilíbrio e mostre como podem ser estabelecidas equações relacionando P_{O_2} ao pH.

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

- FEELY, H. W. e J. L. KULP, "Origin of Gulf Coast salt-dome sulfur deposits," *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, vol. 41, págs 1802-1853, 1957. Simulação em laboratório de processos de oxirredução que fornecem uma explicação razoável para a origem dos depósitos de enxofre associados às abóbadas salinas da Costa do Golfo, e evidências adicionais para a origem postulada, a partir de relações de isótopos de enxofre e carbono.
- GARRELS, R. M. e C. L. CHRIST, *Minerals, Solutions, and Equilibria*, Harper & Row, Publishers, New York, 1965. Uma grande parte do Cap. 7 sobre diagramas Eh-pH é dedicada a um estudo sistemático da geoquímica do ferro a baixa temperatura.

- HEM, J. D. e W. H. CROPPER, "Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials", *U. S. Geol. Survey Water-Supply Paper* 1459-A, 1959. Um bom resumo dos fundamentos teóricos e uma descrição de experiências relativas a equilíbrios entre íons ferrosos, férricos e hidróxido férrico precipitado. Os exemplares seguintes deste volume (*Water-Supply Papers* 1459-B a 1459-E) discutem outros aspectos da geoquímica do ferro a baixa temperatura.
- HOLLAND, H. D., "Some applications of thermodynamic data to problems of ore genesis. Part I", *Econ. Geology*, vol. 54, págs. 184-233, 1959; Parte II, *Econ. Geology*, vol. 60, págs. 1101-1106, 1965. Áreas de estabilidade de compostos metálicos representadas graficamente como funções da temperatura e das fugacidades do O_2 , S_2 e CO_2 .
- JAMES, H. L., "Sedimentary facies of iron formation", *Econ. Geology*, vol. 49, págs. 235-293, 1954. Uma tentativa de explicação dos diferentes aspectos das "formações de ferro" pré-cambriano na região do Lago Superior como uma função de Eh e pH variáveis em diferentes partes da bacia de deposição.
- JAMES, H. L., "Chemistry of iron-rich sedimentary rocks, chap. W in Data of geochemistry" 6.ª ed., *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 440-W, 1966. Uma revisão completa da longa controvérsia sobre a origem dos minérios de ferro sedimentários, incluindo muitas análises, uma discussão teórica dos aspectos baseada nos diagramas Eh-pH, uma hipótese sobre a origem baseada em extensos trabalhos de campo, uma avaliação crítica da literatura, e ainda uma extensa bibliografia.
- KAPLAN, I. R., K. O. EMERY e S. C. RITTENBERG, "Distribution and isotopic abundance of sulfur in recent marine sediments off southern California", *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 27, págs. 297-331, 1963. Detalhes sobre a ocorrência de várias formas de enxofre em sedimentos marinhos e águas intersticiais, bem como interferências sobre as reações que nelas ocorrem.
- MERO, J. L., "Ocean-floor manganese nodules", *Econ. Geology*, vol. 57, págs. 747-767, 1962. Descrição dos nódulos de manganês e dados sobre sua distribuição, composição e velocidade de formação.
- SCHNELLMANN, W., "Experimentelle Untersuchungen über die sedimentäre Bildung von Goethit und Hämatit", *Chemie der Erde*, vol. 20, págs. 104-135, 1959. A formação de goethita e hematita pelo envelhecimento de $Fe(OH)_3$ precipitado é comprovada como uma função da temperatura, do pH e dos outros íons na solução.

11 materiais orgânicos nos sedimentos

Os compostos de carbono fabricados por organismos não são muito estáveis. Expostos ao oxigênio, mesmo os mais resistentes se decompõem num período curto, em termos geológicos, voltando o carbono ao grande reservatório de dióxido de carbono na atmosfera. Mantidos longe do oxigênio, em águas estagnadas ou por enterramento sob sedimentos em acumulação, os compostos orgânicos não se decompõem completamente, decompondo-se, porém, em substâncias que são mais simples e mais estáveis do que as dos organismos originais. Esse material orgânico, parcialmente decomposto, é um constituinte da maioria dos sedimentos, perfazendo cerca de até 2% do peso total das rochas sedimentárias, e acumulando em sedimentos predominantemente orgânicos, tais como carvão, asfalto e petróleo. Na linguagem do último capítulo, o material orgânico nos sedimentos é um produto de ambientes redutores e é, por sua vez, um importante agente redutor. Tivemos ocasião de mencioná-lo várias vezes com referência aos processos de oxirredução e agora vamos examiná-lo mais detalhadamente.

11-1. A QUÍMICA DOS COMPOSTOS DE CARBONO

Generalidades

O carbono é um caso único entre os elementos pelo número e complexidade de seus compostos. De todos os compostos conhecidos, aqueles que contêm carbono são, pelo menos, dez vezes mais numerosos do que os compostos de todos os outros elementos combinados. O estudo destas substâncias forma um ramo especial da química chamado *química orgânica* e os compostos de carbono (exceto alguns mais simples, tais como os óxidos e os carbonatos) são chamados *compostos orgânicos*. A química orgânica é uma matéria complexa e difícil, mas, felizmente, necessitamos conhecer apenas alguns rudimentos para compreendermos o comportamento geológico dos compostos de carbono nos sedimentos.

A capacidade do carbono em formar tantos compostos pode ser atribuída a duas propriedades do átomo de carbono: sua pequena dimensão e seus quatro elétrons de valência. Com esse número de elétrons, suas ligações com outros átomos são covalentes e não iônicas, e a pequenez do átomo torna estas ligações muito fortes. O quão forte elas podem ser é evidenciado pela dureza do diamante, que consiste em átomos de carbono, cada um ligado a quatro outros por ligações covalentes. Contrariamente ao que acontece com a maioria dos elementos, os átomos de carbono podem se ligar entre si nos compostos ou no elemento e esta capacidade torna possível a formação de um número quase infinito de estruturas moleculares.

A existência de ligações covalentes fortes nos compostos de carbono explica não somente seu grande número mas também algumas das suas propriedades genéricas. Por exemplo, a maioria dos compostos de carbono não é muito solúvel na água e aqueles que se dissolvem não são ionizados ou a ionização é muito fraca; encontraremos algumas exceções, nas quais uma estrutura especial torna possível a formação de ligações parcialmente iônicas. As fortes ligações e a inability de ionização significam também que as reações dos compostos de carbono são geralmente lentas quando acontecem a temperaturas ambientes.

Nos próximos parágrafos faremos uma breve revisão da química dos compostos de carbono que são importantes na geologia dos sedimentos.

Hidrocarbonetos

As mais simples das substâncias orgânicas são os *hidrocarbonetos*, compostos que contêm somente os elementos carbono e hidrogênio. Um exemplo familiar é a metana, CH_4 , o principal constituinte do gás natural e um produto da decomposição parcial de matérias orgânicas em águas estagnadas ("gás de pântano"). Outros hidrocarbonetos encontrados no gás natural e no petróleo são quimicamente semelhantes à metana; as fórmulas e propriedades de alguns destes são apresentados na Tabela 11-1. As misturas destes hidrocarbonetos são substâncias familiares: os quatro primeiros são os principais componentes do gás natural; uma mistura dos hidrocarbonetos compreendidos entre a hexana e a decana formam a gasolina; os de $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ até $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ são os constituintes do óleo lubrificante; aqueles que contêm mais de 22 átomos de carbono por molécula formam a parafina.

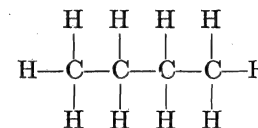
Note-se que o ponto de fusão, ponto de ebulição e a densidade destas substâncias crescem com o peso molecular. Muitos outros compostos orgânicos correlatos podem ser ordenados em séries deste tipo e, como regra geral, as propriedades físicas variam regularmente com o aumento do peso molecular.

TABELA 11-1 A série parafínica dos hidrocarbonetos

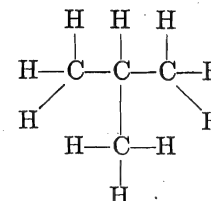
Fórmula	Denominação	Ponto de Congelamento (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade g/cm ³		
CH ₄	Metana	-184	-161		Gases combustíveis	
C ₂ H ₆	Etana	-172	-88			
C ₃ H ₈	Propana	-190	-45			
C ₄ H ₁₀	Butana*	-135	1			
C ₅ H ₁₂	Pentana	-132	36	0,631	Éter de Petróleo (nafta)	
C ₆ H ₁₄	Hexana	-94	69	0,660		
C ₇ H ₁₆	Heptana	-90	98	0,684		
C ₈ H ₁₈	Octana	-57	125	0,707		
C ₉ H ₂₀	Nonana	-51	151	0,718	Gasolina	
C ₁₀ H ₂₂	Decana	-32	174	0,747		
C ₁₁ H ₂₄	Undecana	-27	197	0,741		
...		
C ₁₆ H ₃₄	Hexadecana	+ 20	288	0,775	Querosene	
C ₁₇ H ₃₆ até C ₂₂ H ₄₆ , semi-sólidos, constituintes da vaselina e óleos lubrificantes						
C ₂₃ H ₄₈ até C ₂₉ H ₆₀ , constituintes da parafina						

* Os dados para a butana e hidrocarbonetos mais pesados referem-se a compostos "normais" ou de cadeias retas.

Na butana, C_4H_{10} , os átomos de carbono estão interligados numa cadeia e as valências restantes são saturadas por átomos de hidrogênio. Uma maneira de demonstrar isto é pela representação diagramática da molécula,



Aqui, cada traço representa uma ligação covalente, ou seja, em outras palavras, um par de elétrons compartilhado por dois átomos. O carbono pode formar um total de quatro ligações desse tipo, de forma que cada átomo de carbono tem de ser o centro de quatro traços; o hidrogênio, com um único elétron por átomo, só pode formar uma ligação de forma que cada H está ligado por um único traço. Um pequeno malabarismo de átomos e traços indica que estes pré-requisitos podem ser satisfeitos também com um outro tipo de diagrama:



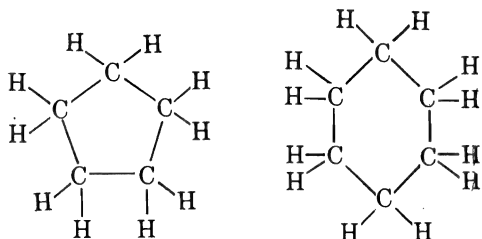
Correspondendo a estas duas representações, vemos que dois gases podem existir com a fórmula C_4H_{10} e as diferentes estruturas moleculares dão aos dois compostos propriedades químicas e físicas ligeiramente diferentes. Para distingui-los, chamamos o primeiro de gás butana normal e o segundo de isobutana.

É óbvio que a possibilidade de formar moléculas com estruturas diferentes que satisfaçam as regras da valência aumentará com o número de átomos de carbono por molécula. A existência de mais de um composto com a mesma fórmula molecular simples mas com estrutura molecular diferente é muito comum na química orgânica e explica, em grande parte, o enorme número de compostos orgânicos. O fenômeno é chamado *isomeria* e as diversas substâncias de mesma composição mas de diferente arquitetura molecular são chamados *isômeros*, e as fórmulas explodidas como as que usamos para as duas butanas são chamadas *fórmulas estruturais*. Tais fórmulas arquitetônicas são a taquigrafia da química orgânica para descrever as propriedades de compostos orgânicos e prever suas reações. A necessidade de distinguir isômeros é somente um dos exemplos das múltiplas utilidades deste tipo de fórmulas.

Resumindo, os hidrocarbonetos até agora estudados caracterizam-se por cadeias de átomos de carbono em suas moléculas. As cadeias são retas nos compostos normais e ramificadas nos isômeros. Estes compostos também se caracterizam pelo fato de que todas as valências estão satisfeitas, o que significa, em outras palavras, que somente uma ligação simples ou um único par de elétrons forma a ligação entre cada par de átomos. Os hidrocarbonetos com estas características são chamados hidro-

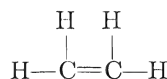
carbonetos *alifáticos* ou *parafínicos*. Eles são o principal constituinte do petróleo e do gás natural, e podem ser obtidos em grandes quantidades por destilamento de carvão.

Os átomos de carbono podem ser ligados em anéis, bem como em cadeias abertas. Dois compostos simples com estruturas cíclicas são a ciclopentana, C_5H_{10} , e a ciclohexana, C_6H_{12} :



Estes dois compostos são componentes importantes de alguns petróleos. Coletivamente, compostos com este tipo de anel são chamados *cicloparafínicos* (ou *naftênicos* ou *polimetilênicos*). Eles se assemelham aos hidrocarbonetos alifáticos, pois todas as valências estão satisfeitas, uma característica que descrevemos dizendo que todos os compostos vistos até agora são compostos *saturados*.

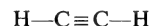
Em contraste com os hidrocarbonetos saturados, existem outros com insuficientes átomos de hidrogênio para satisfazer todas as valências de carbono. Um simples exemplo é o gás etileno, C_2H_4 :



A fim de preservar a valência 4 do carbono, devemos desenhar duas ligações entre os dois átomos de carbono; em outras palavras, dois pares de elétrons devem ser compartilhados em lugar de um. Compostos deste tipo são chamados *não-saturados* e a ligação entre os átomos de carbono é chamada *ligação dupla*. Comparados com os compostos saturados, os não-saturados são muito mais reativos. Por exemplo, o etileno reage com ácidos

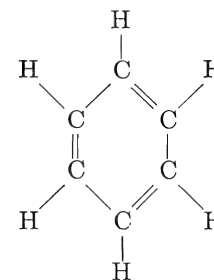


enquanto que o composto saturado, etano, é indiferente aos ácidos. Os compostos não saturados de cadeias retas e de cadeias ramificadas de átomos de carbono (hidrocarbonetos *olefínicos*) formam uma série análoga à série parafínica (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , ...) e são também possíveis outras séries de compostos contendo duas ou mais ligações duplas por molécula. Existem também compostos com um grau de insaturação mais alto, como, por exemplo, o acetileno, C_2H_2 :

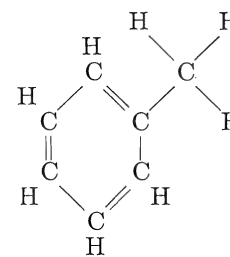


Alguns destes hidrocarbonetos não-saturados são produzidos pela destilação destrutiva do carbono, mas os compostos em si são praticamente inexistentes na natureza. É presumível, que eles sejam demasiadamente reativos para persistirem num ambiente natural.

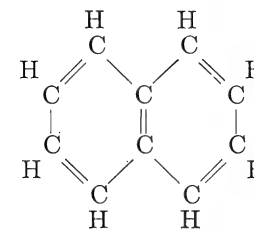
Alguns hidrocarbonetos não-saturados com anéis de átomos de carbono são, no entanto, mais estáveis do que aqueles com cadeias de carbono; sua estabilidade é suficientemente alta para que eles persistam sob a forma de alguns dos constituintes mais importantes de alguns petróleos. O hidrocarboneto anelar mais simples deste tipo é o benzeno, C_6H_6 :



Outros consistem em um núcleo benzênico com "cadeias laterais" de átomos de carbono, e outros, ainda, de dois ou mais anéis benzênicos conjugados:



Tolueno



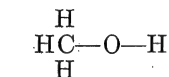
Naftaleno

Coletivamente, esses compostos são chamados hidrocarbonetos *aromáticos*, pois muitos deles têm um odor agradável.

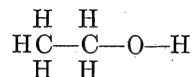
Isto ainda está longe de completar o catálogo dos hidrocarbonetos. Certas substâncias familiares, tais como a borracha e a terebentina, são hidrocarbonetos cuja estrutura é muito mais complexa do que as que vimos até agora. Mas, para os fins geológicos, os quatro grupos acima mencionados — o parafínico, o cicloparafínico, o olefínico e o aromático — são os únicos que apresentam interesse.

Álcoois

As fórmulas estruturais dos álcoois são semelhantes às dos hidrocarbonetos, mas um ou mais dos átomos H são substituídos por grupos OH. Os dois álcoois mais simples e mais conhecidos são

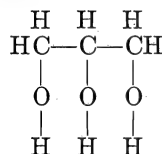


álcool metílico
(álcool de madeira)



álcool etílico
(álcool de cereais)

Êstes compostos ocorrem na natureza somente de maneira efêmera, como resultado de alguns tipos de decomposição orgânica. Do ponto de vista geológico tem maior interesse o álcool de glicerina (ou glicerol):



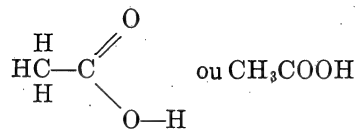
Êste composto é uma das unidades estruturais das graxas e dos óleos, e são os possíveis materiais de origem na formação dos hidrocarbonetos de petróleo.

Ácidos Orgânicos

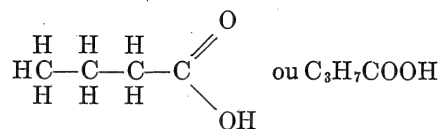
A maioria dos compostos orgânicos que se comportam como ácidos contém

em suas moléculas o grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ ou $-\text{COOH}$, chamado grupo *carboxila*.

Dois exemplos simples são



ácido acético



ácido butírico

O primeiro destes é o ácido do vinagre e o segundo é o da manteiga rançosa. O átomo H do grupo carboxila é capaz de uma fraca ionização, cujo grau (e, conseqüentemente, o grau de acidez) depende do comprimento da cadeia de carbono e dos tipos de átomos ligados a ela. Os ácidos orgânicos são encontrados nos solos e em matéria orgânica em decomposição e, pelo menos localmente, são importantes agentes de climatização.

Os ácidos orgânicos são de particular interesse na geologia por sua capacidade de decompor-se em dióxido de carbono e hidrocarbonetos:



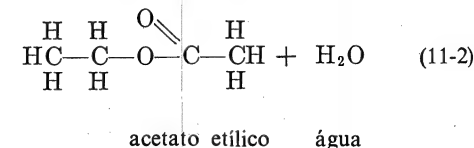
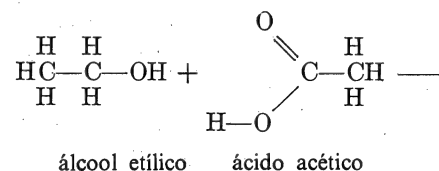
Esta decomposição pode ser provada por aquecimento, pela ação de certas bactérias e pelo bombardeio por partículas da decomposição radioativa. É óbvio que isto pode ser uma das etapas na formação de petróleo e gás natural.

Os *ácidos húmicos* são um tipo especial de ácidos orgânicos formados pela neutralização de uma solução obtida pelo tratamento da madeira por um álcali forte. Suas moléculas são grandes mas os detalhes da estrutura são incertos. Os ácidos húmicos em si são fracamente ácidos; também os materiais chamados "ácidos húmicos" na literatura geológica contêm, provavelmente, moléculas menores e de maior acidez (Sec. 4-4).

O grupo de ácidos chamados *ácidos graxos* são aqueles cujas moléculas consistem num hidrocarboneto parafínico com um dos átomos H substituído por um grupo carboxila. O ácido acético e o ácido butírico, por exemplo, são elementos simples desse grupo. A designação "graxo" vem do fato de que alguns membros deste grupo são unidades estruturais das complexas moléculas das gorduras.

Graxas e Óleos

A reação entre um álcool e um ácido (orgânico ou inorgânico) é chamada de *esterificação* e os produtos são a água e um composto chamado de *éster*. Por exemplo,



À primeira vista, a reação se assemelha à neutralização, pois o OH de uma molécula reage com um H da outra formando água. No entanto, a esterificação é um processo lento, geralmente incompleto, e o éster resultante é, em geral, um líquido não-ionizado de odor adocicado e não um sal cristalino.

As proteínas se decompõem tão facilmente que elas não são encontradas em rochas mais antigas que as pleistocênicas. A primeira etapa da decomposição é a hidrólise, formando os aminoácidos [ilustrada pelo inverso da Eq. (11-4)]. Os aminoácidos variam muito em sua resistência à decomposição; alguns desaparecem rapidamente, seja em ambientes oxidantes, seja em ambientes redutores, mas alguns são tão estáveis que traços deles podem ser detectados em rochas tão antigas quanto as pré-cambrianas. Durante a decomposição, o nitrogênio de um aminoácido apresenta-se sob a forma de N_2 ou de NH_3 (por isso há o odor de amônia tão comum nas proximidades de animais mortos). Sob condições oxidantes, o carbono atinge seu estado final sob a forma de CO_2 , mas em ambiente redutor a cadeia de carbono pode permanecer intacta. Isto significa que os aminoácidos, pela perda de nitrogênio, podem ser transformados em simples ácidos orgânicos, a partir dos quais os hidrocarbonetos podem se formar exatamente da mesma maneira como eles são formados a partir de ácidos resultantes da hidrólise de graxas.

A substância denominada *quitina*, freqüentemente descrita como uma proteína muito resistente, é encarada mais apropriadamente como um derivado da celulose, com um grupo $NHCOCH_3$ substituído por um átomo de H em cada unidade $C_6H_{10}O_5$. A quitina serve como matéria estrutural em muitos organismos, e é tão resistente à decomposição que é preservada em restos de invertebrados, em rochas tão antigas quanto as cambrianas.

Metais em Compostos Orgânicos

Os compostos orgânicos contendo metais têm uma considerável importância geoquímica porque alguns dos metais mais raros, em particular o vanádio, o molibdênio e o níquel, enriquecem consideravelmente a matéria orgânica de alguns sedimentos. Existem três possíveis posições que podem ser ocupadas por um átomo metálico numa molécula orgânica: (1) Ele pode substituir o hidrogênio de um grupo carboxila, formando um sal como o acetato de sódio, por exemplo. Muitos desses sais são solúveis em água, ionizando-se e formando cátions metálicos e ânions orgânicos. (2) Pode se ligar diretamente ao átomo de carbono de um radical orgânico, formando um composto chamado *metalo-orgânico*; o exemplo mais familiar é o chumbo tetraetila, $Pb(C_2H_5)_4$, o ingrediente antidetonante da gasolina. (3) Ele pode formar o centro de uma complexa estrutura anelar, ligando-se aos átomos de carbono do anel através de elementos intermediários N, O ou S. Estes são os compostos chamados *quelatos* dos quais a clorofila das plantas (Fig. 11-1) e a hemina da hemoglobina dos animais são exemplos típicos.

A importância relativa destes três tipos de compostos metálicos nos materiais geológicos é ainda desconhecida. O grupo dos quelatos, chamado *porfirinas*, foi o que recebeu maior publicidade, uma vez que exemplares desse grupo foram encontrados no petróleo fornecendo uma das provas mais convincentes de que o petróleo deve ser preponderantemente de origem orgânica.

Compostos Óticamente Ativos

Sabe-se, desde há muito, que alguns compostos orgânicos têm a propriedade de girar a plano de polarização de um fecho de luz polarizada que os atravessa. Uma das grandes descobertas de Pasteur foi que tal "atividade ótica" se limita a compostos

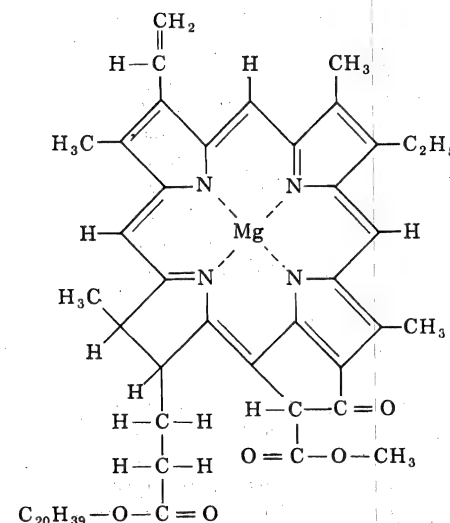
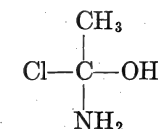


FIG. 11-1. A estrutura da clorofila, um composto quelato típico. Cada vértice sem indicação da estrutura complexa em anel é ocupado por um átomo de carbono. As porfirinas do petróleo têm estruturas básicas semelhantes, mas (1) algumas das cadeias laterais são modificadas ou ausentes e (2) o magnésio no anel do quelato é ou ausente ou substituído por níquel ou vanádio.

cujas moléculas contêm um átomo de carbono ligado a quatro grupos atômicos diferentes, como por exemplo,



Os quatro grupos podem ser dispostos no espaço em torno do átomo de carbono de duas maneiras diferentes (veja Fig. 11-2). Note-se que um arranjo é a exata reflexão do outro, de forma que não existe a possibilidade de superposição.

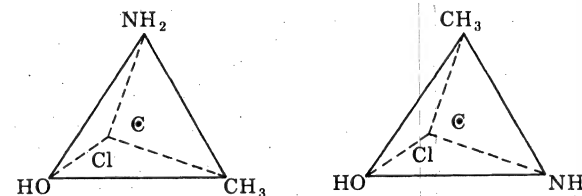


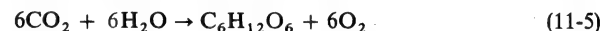
FIG. 11-2. Isômeros óticos.

Dois isômeros dêste tipo, chamados *isômeros óticos*, giram o plano da luz polarizada de um mesmo ângulo, mas em sentidos opostos. Quando tais compostos são preparados em laboratório, sempre resultam quantidades iguais dos dois isômeros, de maneira que não há atividade ótica aparente; porém, organismos vivos têm a capacidade de fabricar um dos isômeros com exclusão do outro. Assim, se um material natural, contendo compostos de carbono, aparenta ter atividade ótica, a conclusão incontestável é que organismos vivos desempenharam um papel na sua formação. O fato de o petróleo conter compostos óticamente ativos é uma segunda prova importante de que sua formação se deve a processos orgânicos e não inorgânicos.

11-2. REAÇÕES ORGÂNICAS

Mencionaremos algumas reações orgânicas que aparecem com frequência nos ambientes geológicos.

A *fotosíntese* é um termo genérico que descreve qualquer combinação química efetuada com auxílio da luz, sendo também empregada para descrever a reação pela qual plantas verdes fabricam carboidratos a partir de CO_2 e H_2O , usando a luz solar para fornecer a energia necessária para esta reação endotérmica, utilizando o pigmento verde clorofila como catalisador. De uma forma geral o processo pode ser simbolizado



mas é, na realidade, muito mais complicado, envolvendo uma série de etapas que não estão ainda perfeitamente compreendidas. Esta reação é a fonte primordial de todo o material orgânico nas plantas e nos animais; não somente os carboidratos mas também as gorduras e as proteínas são fabricadas a partir de carbono fixado da forma acima. Esta reação é também essencial para a contínua renovação do suprimento do oxigênio da atmosfera.

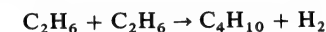
A *decomposição aeróbica*, decomposição, na presença de grandes quantidades de oxigênio livre, pode ser simbolizada como o reverso da fotosíntese. Da mesma maneira que a reação direta, ela pode se dar em múltiplas etapas complicadas, mas os produtos finais são dióxido de carbono e água. A mesma reação ocorre mais rapidamente quando a matéria orgânica é queimada, e é sob esta forma que ela é utilizada pelos animais para fornecer energia no processo da respiração. Os três processos, de decomposição, combustão e respiração, são os principais responsáveis pela manutenção das reservas de dióxido de carbono da atmosfera.

A *decomposição anaeróbica*, decomposição na ausência ou quase ausência de oxigênio, é um processo mais complicado no qual os compostos orgânicos passam por uma espécie de combustão interna parcial. Grande parte do oxigênio presente no composto original combina com o carbono, formando monóxido de carbono; o resto do carbono pode formar hidrocarbonetos ou ligar-se com o hidrogênio e uma pequena quantidade de oxigênio, formando compostos de estrutura complexa. A direção, na qual a decomposição anaeróbica se dará, depende de muitos fatores: a natureza do material original, a temperatura, o grau de exclusão do oxigênio e os tipos de bactérias presentes.

A *redução*, quando referida a reações orgânicas, significa qualquer processo no qual a quantidade de oxigênio num composto é reduzida, ou a quantidade de hidrogênio é aumentada. Se um composto orgânico, contendo oxigênio, é convertido num hidrocarboneto, não importa por que método, a reação envolve redução. Se

o hidrogênio é acrescentado a um composto não-saturado a fim de formar o composto saturado, o processo também é uma redução. As reações de redução nas quais há acréscimo de hidrogênio são freqüentemente chamadas de *hidrogenação*.

A *polimerização* é um termo genérico para descrever qualquer processo em que há formação de moléculas grandes pela junção de moléculas menores. Nas plantas, as reações pelas quais as unidades hexacarbônicas de açúcar juntam-se para formar amidos e celulose, bem como aquelas nas quais os aminoácidos se combinam para formar as longas cadeias das proteínas, são casos típicos de polimerização. Uma das hipóteses quanto à origem do petróleo considera a polimerização de hidrocarbonetos simples em hidrocarbonetos complexos, de acordo com reações do tipo



Note-se que tais reações entre hidrocarbonetos saturados resultarão sempre na formação de hidrogênio como subproduto.

A reação oposta, o fracionamento de moléculas grandes em unidades menores, é chamada *despolimerização*; exemplos imediatos são a transformação do amido em açúcar e da proteína em aminoácidos. As reações de despolimerização dos hidrocarbonetos de cadeia longa, efetuadas por meio de calor ou catálise, ou ambos, é freqüentemente chamada de destilação fracionada (*cracking*); um exemplo simples é o fracionamento da octana:



Note-se que a destilação fracionada em hidrocarbonetos saturados também deve sempre produzir compostos não-saturados, a não ser que haja hidrogênio presente durante o fracionamento.

Características das Reações Orgânicas

Como é evidenciado pela discussão acima, os processos orgânicos na natureza em vários aspectos importantes, diferem das reações inorgânicas que foram vistas até agora. Os materiais originais são geralmente misturas complexas e não compostos simples, e, pelo menos para alguns dos constituintes, não se conhecem as fórmulas precisas. As reações são lentas e freqüentemente incompletas; a maneira geral como os componentes da mistura reagem pode ser descrita, mas os detalhes da reação de cada substância são freqüentemente obscuros. Ainda mais, uma molécula orgânica complexa geralmente pode reagir de diversas maneiras, sendo as diferentes reações mais ou menos equivalentes energeticamente e uma ou outra delas será favorecida por catalisadores orgânicos chamados enzimas.

Estas diferenças significam que conceitos como equilíbrio, energia livre e potenciais de oxidação, nos quais baseamos consideravelmente as discussões anteriores, não são de grande ajuda. Para reações orgânicas de laboratório, onde as substâncias individuais podem ser isoladas e as variáveis controladas, estes conceitos quantitativos são ainda aplicáveis, mas para reações na natureza eles nos fornecem poucas informações, informações estas que não poderiam ser obtidas a partir das observações qualitativas. No estudo da química orgânica, as idéias frutíferas que têm aplicações geológicas são aquelas que se referem à arquitetura das moléculas: a maneira pela qual os diversos grupos de carbono encaixam-se para formar estruturas moleculares,

e as propriedades que estes grupos dão às moléculas nas quais eles ocorrem. A capacidade de prever o comportamento dos materiais orgânicos nos ambientes geológicos depende principalmente de uma compreensão de como as grandes classes de moléculas, com estruturas semelhantes, comportam-se quando variam as condições de temperatura, pressão e composição das soluções.

RESUMO. Esta rápida revisão da química foi estritamente limitada a compostos e processos de interesse no estudo dos fenômenos geoquímicos. Os hidrocarbonetos ocuparam um lugar preponderante, pois eles são os principais constituintes dos óleos e gases naturais, e são, também, componentes importantes obtidos pelo aquecimento do carvão. Entre os compostos mais complexos foram mencionados apenas aqueles que constituem as possíveis fontes de óleo e carvão: graxas, carboidratos, proteínas, e alguns materiais menos abundantes, porém mais resistentes. Os processos gerais de fotossíntese, decomposição, polimerização e despolimerização são aqueles aos quais as substâncias, geologicamente importantes, estão continuamente submetidas.

Esta revisão consistiu inteiramente em afirmações de fatos conjugados com expressões dogmáticas sobre a química orgânica teórica. Isto é, evidentemente, um desvio da nossa prática habitual de não aceitar conclusões até que suas bases tenham sido demonstradas. As conclusões sobre isômeros, sobre fórmulas estruturais, e sobre a formação de compostos complexos podem se amplamente verificadas experimentalmente. Porém, isto é química orgânica e não geoquímica, e um desenvolvimento mais detalhado desviaria consideravelmente o nosso assunto principal.

11-3. CARBONO NAS ROCHAS

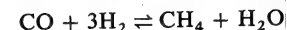
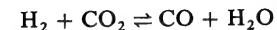
Rochas Ígneas

O carbono elementar ocorre nas rochas ígneas quando os dois cristais formam grafita e diamante. A pressões ordinárias, a grafita é a forma estável em qualquer temperatura; o diamante só é estável a pressões altas. Logicamente, o diamante só é encontrado junto com corpos ultramáficos, cuja forma tubular e estrutura fragmentária sugerem que foram rapidamente movidos para cima a partir de grandes profundezas ou de sob a crosta. Nas profundezas, onde presumivelmente se formam as rochas diamantíferas, a pressão do peso das rochas que se encontram acima delas seria suficiente para tornar o diamante estável. A origem do carvão nas rochas ígneas permanece uma questão aberta. Nas rochas derivadas por diferenciação das partes profundas da crosta ou do manto superior, é possível que o carbono seja um constituinte original; no material ígneo formado pela fusão parcial de rochas preexistentes, uma possível fonte são o material orgânico e os carbonatos dos sedimentos precedentes.

Os carbetos, compostos de metal com carbono, não são encontrados em rochas terrestres, mas foram detectados como constituintes secundários dos meteoritos. Sua ocorrência nos meteoritos levou à especulação de que eles podem existir nas profundezas da terra e que sua reação com a água produziu a metana e outros hidrocarbonetos por vezes encontrados nos gases vulcânicos e nas cavidades das rochas graníticas.

Os principais gases de carbono encontrados em fumarolas em áreas vulcânicas e obtíveis, como traços, pelo aquecimento de rochas ígneas são CO_2 , CO e CH_4 .

As quantidades relativas dos três são provavelmente determinadas pelo equilíbrio nas seguintes reações:



A posição do equilíbrio depende das concentrações de H_2 e H_2O e, conseqüentemente, do estado de oxidação da lava com a qual os gases de carbono estão associados. O CO_2 deverá ser o gás principal em ambientes oxidantes (H_2O alto) e o CH_4 nos ambientes redutores (H_2 alto). Esses gases de carbono, encontrados em e com rochas ígneas são, provavelmente, em parte, novos, mas parte da metana que é observada escapando das lavas que escorreram sobre solos e vegetação pode ser mais plausivelmente explicada como um produto da decomposição da matéria orgânica enterrada e aquecida.

O carbono ocorre esparsamente nas rochas ígneas sob forma de carbonato e sua ocorrência é sob forma de grupos carbonato na estrutura dos cristais de apatita e escapolita. A calcita não é desconhecida como um componente secundário de rochas ígneas ordinárias, mas há comumente incerteza se ela é um constituinte primário, se é um resíduo de xenólito de calcário parcialmente assimilado, ou se é um mineral introduzido mais tarde, durante a alteração da rocha por soluções. As rochas peculiares denominadas carbonatitas — volumes de muitos quilômetros quadrados de seção transversal, consistindo, em grande parte, de carbonatos simples e apresentando relações instrutivas com seus ambientes — podem representar, em grande escala, carbonatos ígneos, no sentido de que elas podem ter solidificado a partir de um magma consistindo principalmente de matéria carbonatada. Recentes trabalhos experimentais sobre sistemas água-carbonato a altas temperaturas e pressões indicam que difusões de água ricas em carbonato podem de fato formar-se sob condições geologicamente razoáveis, de modo que a explicação das carbonatitas através dos magmas carbonatados não parece tão fantástica como a antiga literatura algumas vezes sugere.

Um material betuminoso preto é algumas vezes encontrado em veios, ou próximo de veios contendo sulfetos metálicos. Se, para a origem dos metais, é postulada uma fonte ígnea, certamente não será fora de propósito assumir um fonte similar para o betume. Como alternativa, o betume pode ser explicado como um material orgânico destilado de leitos sedimentários atravessados pelos veios. Uma clara decisão entre as duas hipóteses raramente é possível.

Conseqüentemente, em geral, quando carbono ou compostos de carbono são encontrados em rochas ígneas, ou próximos destas, surge a questão de o carbono ter vindo do interior da terra como material recente ou se é derivado de matéria orgânica e carbonato de rochas sedimentárias adjacentes ou assimiladas. Parece razoavelmente estabelecido, fora de dúvidas, que uma parte do carbono tenha escapado para a superfície da terra, a partir do seu interior, durante os tempos geológicos (Sec. 21-5), mas, localmente, relações de campo dão boas provas de que os materiais sedimentários deram uma substancial contribuição de carbono contido nas rochas ígneas. Para a maioria das ocorrências, apenas a partir de evidências geológicas, as quantidades relativas provenientes das duas fontes possíveis podem apenas ser assumidas. Em alguns casos, a origem provável pode ser determinada a partir de medições da relação dos isótopos estáveis do carbono, C^{12} e C^{13} , desde que os isótopos mais leves apresentem uma concentração ligeiramente preferencial em materiais orgânicos.

Rochas Sedimentárias

O carbono elementar ocorre em rochas sedimentárias apenas sob a forma de detritos granulares de diamante ou grafita. A maior parte do carbono sedimentário está sob a forma de carbonatos, mas uma grande quantidade ocorre em várias misturas de compostos orgânicos. É este material de proveniência orgânica que apresenta especial interesse aqui.

A nomenclatura de materiais orgânicos sedimentários é ambígua e redundante. Isto é quase inevitável, em vista da ampla gama de características das diferentes misturas orgânicas, da extrema variedade local, e das dificuldades em encontrar propriedades diagnósticas tanto de natureza petrográfica como de natureza química. A palavra *betume* é com frequência utilizada, de forma livre, praticamente para qualquer material orgânico em rochas; mais estritamente ela deveria referir-se a misturas de hidrocarbonetos líquidos ou sólidos amplamente solúveis em dissulfeto de carbono. Assim, o petróleo é um betume líquido. *Asfalto* é um betume sólido ou semi-sólido com um ponto de ebulição na faixa de 65 a 98°C; estritamente, o termo deveria ser limitado a material sólido associado a ou proveniente de óleos com um alto teor de hidrocarbonetos cicloparafínicos ("produtos asfálticos não-refinados"). O correspondente betume sólido ou semi-sólido, associado com petróleo rico em hidrocarbonetos parafínicos ("produtos parafínicos não-refinados"), é denominado *ozoterita*; ele consiste principalmente de hidrocarbonetos cujas moléculas têm de 25 a 29 átomos de carbono. Outros betumes sólidos, não tão bem definidos, são a gilsonita e o cerogênio. Contrastando com o betume, o *carvão* consiste, na maior parte, de material orgânico consideravelmente não-solúvel em solventes orgânicos; ele contém pouco ou nenhum material sob a forma de hidrocarboneto, mas fornece hidrocarbonetos pela destilação destrutiva. Os hidrocarbonetos provenientes do carvão incluem os pertencentes tanto à série alifática como à série aromática e, ao contrário dos do petróleo, incluem também os da série olefinica. Um outro nome, frequentemente aplicado a material orgânico sólido, especialmente aos constituintes do xisto negro, é *sapropel*; ele pode abranger tanto substâncias carboníferas como betuminosas, mas é predominantemente um betume. O sapropel de xisto oleoso, a partir do qual podem ser destiladas grandes quantidades de hidrocarbonetos de petróleo, é denominado *cerogênio*.

Rochas Metamórficas

O carbono de rochas metamórficas aparece principalmente sob a forma de grafita e minerais carbonatados, ambos, em geral, de origem primordialmente sedimentária. Um aumento no grau metamórfico é frequentemente refletido no grau de perfeição da estrutura cristalina da grafita. O *antracito* é um produto do metamorfismo térmico ou tectônico brando do carvão; um aumento no metamorfismo térmico converte o antracito em grafita. Os materiais prontos, de alta dureza, ricos em carbono, denominados *antraxolito* e *shungita* são provavelmente equivalentes metamórficos do betume.

11-4. ORIGEM DO PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa e variável de hidrocarbonetos. Uma idéia de quanto varia sua composição é dada pela Tabela 11-2, a qual apresenta as composições de "destilação sem fracionamento" (sem *cracking*) destiladas a partir de diferentes petróleos a temperaturas entre 40 e 102°C. A maioria dos petróleos contém, ao lado

TABELA 11-2. Composição percentual de gasolinas obtidas por destilação fracionada sem *cracking* de petróleo de várias origens. As composições referem-se às frações obtidas entre 40 e 102°C.*

Tipo de hidrocarboneto	Ponca, Okla.	Winkler, Tex.	Conroe, Tex.	Midway, Calif.	Greendale, Mich.	Bradford, Penna.	East Texas
Parafina normal	35,3	9,5	17,6	9,9	62,2	34,1	24,6
Parafina ramificada	20,2	61,4	19,6	21,4	13,0	32,0	27,1
Alquilciclopentano †	23,1	20,4	16,6	40,7	7,8	13,4	25,9
Alquilciclohexano †	20,2	8,2	42,6	27,4	15,5	20,0	21,9
Aromática	1,1	0,5	3,6	0,6	1,5	0,5	0,5

* Fonte: American Chemical Society Monograph 121, 1953.

† O termo *alquil* refere-se a um radical obtido pela remoção de um H de um hidrocarboneto metano. Exemplos de radicais alquil são metil (CH_3 -), etil (C_2H_5 -) e butil (C_4H_9 -). Um alquilciclopentano é um hidrocarboneto cuja molécula consiste no anel ciclo-pentano com um ou mais de seus hidrogênios substituídos por grupos alquil.

dos hidrocarbonetos, pequenas quantidades de outras substâncias, especialmente porfirinas e compostos óticamente ativos. Hidrocarbonetos olefinicos, hidrogênio livre e monóxido de carbono são quase ou completamente inexistentes.

Esta espécie particular de mistura de compostos orgânicos não foi observada formando-se na natureza e nem foi produzida em laboratório sob condições concebíveis de existir na natureza. Consequentemente, o campo permanece aberto a hipóteses sobre sua origem e o número de hipóteses apresentadas é muito grande. O problema é peculiarmente difícil porque o petróleo é um fluido: isto significa que ele pode ter migrado para longe do seu local de formação e que ele não pode reter fósseis ou características estruturais que poderiam fornecer sugestões sobre sua origem.

Nos primeiros anos deste século, era amplamente defendida uma origem inorgânica. A metana encontrada em algumas emanções vulcânicas e em inclusões fluidas de rochas ígneas era suposta como indicativa da contínua transpiração deste gás a partir do interior da terra durante os tempos geológicos; pensava-se, então, que a metana, na parte superior da crosta, sofria a polimerização, por um processo nunca descrito precisamente, originando hidrocarbonetos de peso molecular mais alto. Diversas objeções sérias, baseadas na geologia e na química, reduziram os proponentes desta hipótese a uma pequena minoria. Pelo lado químico, é difícil conciliar a presença de porfirinas e de compostos óticamente ativos com uma origem inorgânica, e é difícil imaginar um mecanismo plausível para a polimerização em grande escala da metana. Do ponto de vista geológico, o argumento mais contundente é a ocorrência quase invariável de petróleo em rochas sedimentárias. Nos poucos lugares de onde o óleo é bombeado de rochas ígneas e metamórficas fraturadas, sua fonte é claramente em sedimentos adjacentes. Há atualmente pequenos argumentos sobre a hipótese de que o óleo tenha uma origem orgânica — que ele se forma por algum tipo de alteração anaeróbica no material orgânico de sedimentos e rochas sedimentárias.

Naturalmente, isto não é negar que a metana ocorra em algumas rochas ígneas, em locais associados a diminutas quantidades de hidrocarbonetos gasosos mais pesados e betumes sólidos. É igualmente inegável que o carbono e o hidrogênio do petróleo devem ter uma origem fundamentalmente inorgânica em alguma época do passado remoto da Terra. A questão é simplesmente se os constituintes do petróleo, sob a forma que os encontramos atualmente, formaram-se principalmente por decomposição de compostos produzidos por organismos vivos ao invés de diretamente a partir da metana proveniente do interior da Terra.

Evidentemente, seria desejável ter provado que os hidrocarbonetos de petróleo podem atualmente se formar na natureza a partir de compostos orgânicos em sedimentos. Uma prova definitiva deste tipo parece peculiarmente difícil de obter. Modernas técnicas analíticas possibilitaram demonstrar que, em muitos lodos orgânicos recentes, existem hidrocarbonetos em quantidades que são muito pequenas, ainda que suficientes, para serem consideradas na origem do petróleo, dado um método viável para concentração a partir de grandes volumes de sedimentos. A dificuldade é que estes hidrocarbonetos não são em todos os aspectos similares aos hidrocarbonetos do petróleo. Os constituintes aromáticos são menos complexos que no petróleo, e a proporção de hidrocarbonetos de peso molecular intermediário (C_3 a C_{14}) é, de longe, muito pequena. Outra diferença notável é que as misturas de lodos recentes com frequência apresentam concentrações mais altas de moléculas de hidrocarbonetos contendo números ímpares de átomos de carbono ($C_{13}H_{28}$, $C_{15}H_{32}$ e assim por diante) do que de moléculas contendo números pares ao passo que no petróleo não há esta preferência. O destaque dos números ímpares é também característica dos hidrocarbonetos que podem ser extraídos em diminutas quantidades das plantas terrestres atuais; por isso, uma explicação concebível para os hidrocarbonetos em lodos recentes é a deposição de resíduos de matéria vegetal, com pequena ou nenhuma variação química após seu enterramento. Por outro lado, alguns lodos, nos quais material orgânico de origem marinha é abundante, apresentam uma distribuição mais equitativa de moléculas com números pares e ímpares de átomos de carbono, uma distribuição que, provavelmente, implica na formação de hidrocarbonetos nos sedimentos. A contribuição relativa de hidrocarbonetos de várias fontes para a formação do petróleo ainda é matéria em discussão, mas há concordância geral de que pelo menos alguns dos hidrocarbonetos são provenientes de outras espécies de matéria orgânica que não a dos sedimentos.

Se é assumida a lenta conversão de outras substâncias orgânicas em hidrocarbonetos, que espécie de compostos seriam os mais prováveis materiais de origem? Esta questão é ainda objeto de vivo debate. Alguns pensam que quase todas as espécies de matéria orgânica servem como fonte para o petróleo; como base desta conclusão eles apontam a analogia geral entre os petróleos produzidos em diferentes períodos geológicos e a ocorrência do petróleo em sedimentos formados em meios bastante diferentes. Outros, impressionados pela maior abundância de petróleo em rochas sedimentárias de origem marinha do que nas de origem de água doce, admitem sua provável derivação de organismos marinhos. Como as plantas e animais do mar contêm menos carboidratos e ligninas do que os organismos terrestres, esta restrição sugeriria as graxas e as proteínas como os principais prováveis precursores do petróleo.

De um ponto de vista químico, desde há muito tempo, as graxas parecem ser o mais provável grupo de compostos orgânicos responsáveis pela origem dos hidrocarbonetos. Eles têm uma estrutura molecular a partir da qual os hidrocarbonetos podem ser obtidos por mudanças químicas bastante simples (Sec. 11-1); eles são apenas

moderadamente estáveis, e por isso seriam capazes de sobreviver à decomposição inicial e ao enterramento, mas deveriam alterar-se lentamente no ambiente anaeróbico de um sedimento enterrado. Os carboidratos, por outro lado, exigem variações químicas mais extensas para converter-se em hidrocarbonetos. A maioria deles é instável, por isso não-prováveis de tolerar os estágios iniciais de decomposição; os mais resistentes, carboidratos e ligninas, transformam-se eventualmente em materiais carboníferos em lugar de em hidrocarbonetos. As proteínas, como as graxas, têm estruturas a partir das quais os hidrocarbonetos são obtíveis por simples processos de decomposição. Alguns aminoácidos obtidos da hidrólise de proteínas podem também contribuir para a formação de óleo, especialmente para a produção dos hidrocarbonetos mais leves, mas uma considerável parte dos aminoácidos é tão instável que desaparece antes ou imediatamente após o enterramento.

A primeira etapa na ruptura anaeróbica das graxas é quase certamente a hidrólise, liberando os ácidos graxos a partir da glicerina dos ésteres originais. Os detalhes das alterações posteriores que produzem os hidrocarbonetos a partir dos ácidos graxos são incertos. Em laboratório, os ácidos graxos decompõem-se com desenvolvimento de CO_2 [Eq. (11-1)] quando aquecidos a temperaturas de 320 a 400°C, porém tais temperaturas não são razoáveis em ambientes sedimentários. O simples fato de que o petróleo é encontrado em sedimentos pliocênicos e pleistocênicos, que não podem ter sido enterrados a profundidades de mais de alguns milhares de pés, é uma boa prova de que a alteração para hidrocarbonetos deve, de algum modo, desenvolver-se a temperaturas abaixo de um máximo de 120°C e, provavelmente, bem abaixo de 100°C. Possivelmente, a decomposição térmica que exige altas temperaturas em experimentos de laboratório de curta duração deveria efetuar-se a temperaturas muito mais baixas durante os tempos geológicos; um fundamento desta idéia vem das experiências de Hoering e Abelson (1963) mostrando que os hidrocarbonetos formam-se em taxas mensuráveis em laboratório por aquecimento do cerogênio do xisto do Rio Verde a temperaturas na ordem de 185°.

Muitas sugestões têm sido feitas sobre como a transformação a baixa temperatura poderia ser acelerada. As bactérias, por exemplo, são conhecidas por produzirem metana a partir de ácidos orgânicos a temperaturas ordinárias e seria concebível crer que fossem responsáveis por outros hidrocarbonetos; mas a geração de qualquer hidrocarboneto, exceto a metana, por atividade bacteriana não foi demonstrada experimentalmente. O bombardeamento de moléculas de ácidos graxos com partículas alfa provenientes de decomposição radioativa é um outro processo possível. Tal bombardeamento é conhecido pela quebra dos grupos carboxila, conduzindo a resíduos de hidrocarbonetos; mas o processo resulta na formação de hidrogênio e de hélio livres, e em geral, nenhum deles está presente no petróleo ou em gás natural; além disso, a quantidade de hidrocarboneto que poderia ser assim produzida é insuficiente para ser considerada em grandes depósitos de óleo. Já uma outra possibilidade é a ação catalítica de minerais argilosos; alumino-silicatos são amplamente utilizados no comércio como catalisadores na destilação fracionada de grandes moléculas de hidrocarbonetos em alta temperatura, mas eles nunca provaram sua eficácia a baixas temperaturas. Consequentemente, um mecanismo minucioso para a produção de hidrocarbonetos de petróleo na natureza ainda não foi descoberto, mas parece uma hipótese plausível que a lenta decomposição de ácidos graxos, talvez favorecida por algum tipo de catálise, seja responsável pelo menos por alguma parte do processo.

Um outro aspecto da geoquímica do petróleo, que é comumente objeto de intensa pesquisa, são as variações que podem ocorrer quando o óleo migra de um tipo de rocha para outro e em meios com diferentes temperaturas e pressões. Os hidrocarbonetos de petróleo são compostos estáveis, em comparação com a maioria das substâncias orgânicas, e não seria previsível sua alteração rápida ou fácil, mas, por longos períodos de tempo e em consequência de ambientes extremos, eles poderiam apresentar alguma alteração. As diferenças em detalhe de um petróleo para outro — diferenças em proporções de hidrocarbonetos leves e pesados, em proporções de compostos alifáticos, aromáticos e cicloparafínicos, no teor de porfirinas, enxôfre e traços de metais — podem, razoavelmente, ser atribuídas a alterações químicas posteriores à formação original do óleo. A dificuldade é que tais diferenças podem ser igualmente bem explicadas por variações no material de origem, nas condições de formação, ou na idade geológica. Tem-se provado impossível escolher entre estes numerosos fatores, especialmente quando o mecanismo da produção original do hidrocarboneto permanece incerto. São freqüentemente assinaladas as tendências químicas de petróleos de diferentes idades, originários de diferentes reservatórios rochosos, de diferentes materiais originais presumidos, de meios de diferentes temperaturas e pressões; mas as tendências parecem ser muitas vezes tanto numa direção quanto em outra e seu significado é ainda um mistério.

Em resumo, o petróleo e o gás natural são principalmente produtos de uma decomposição anaeróbica, a baixa temperatura, de matéria orgânica enterrada com os sedimentos. Quanto às principais substâncias das quais se formam os hidrocarbonetos de petróleo, a escolha mais óbvia parecem ser graxas e algumas proteínas, mas não há certeza quanto a esta restrição. Permanecem assunto de debates os detalhes da conversão da matéria orgânica em hidrocarbonetos e as subsequentes modificações dos hidrocarbonetos durante sua migração e envelhecimento.

11-5. ORIGEM DO CARVÃO

O carvão é uma mistura de compostos de alto peso molecular e estrutura complexa, contendo uma grande porcentagem de carbono e pequenas quantidades de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio; alguns carvões contêm também enxôfre, fósforo e traços de outros elementos. A maioria dos compostos não foram identificados. Não se encontra carbono livre, a não ser em carvões que foram metamorfoseados. Os diversos carbonetos e outros compostos orgânicos simples, obtidos do carvão por aquecimento, não estão, provavelmente, presentes sob esta forma, mas formaram-se a altas temperaturas pela decomposição das complexas substâncias originais. Além do material orgânico, a maioria dos carvões contêm substâncias inorgânicas tais como quartzo, feldspato e minerais argilosos.

Em contraste com o petróleo, o carvão denuncia a sua origem pelos fósseis, pela extratificação e pela intercalação com rochas sedimentárias. Não há dúvida possível de que o carvão é um produto da decomposição parcial, sob condições anaeróbicas, de vegetação enterrada, em grande parte, vegetação terrestre de ambiente pantanoso. As principais questões geoquímicas sobre o carvão são questões de minúcia: como se realiza a transformação da matéria vegetal, como a composição do carvão é influenciada pela natureza da vegetação e pelas condições específicas de decomposição, quais são os estágios reconhecíveis da alteração, e assim por diante. Um outro problema

importante, mas que não tem ligação direta com a formação do carvão, é a razão das concentrações anormalmente altas de metais raros tais como urânio e germânio em alguns veios carboníferos.

A despeito da dificuldade em identificar cada um dos compostos do carvão, a composição química rudimentar é freqüentemente útil para caracterizar os diversos carvões e os seus diferentes constituintes megascópicos. A relação de carbono para constituintes voláteis (H, O, e N) permite classificar os carvões numa sequência de teor de carbono crescente; esta ordenação é mais ou menos paralela a um arranjo de acordo com um desaparecimento dos remanescentes de plantas, de acordo com o aumento da dureza, ou de acordo com o aumento do teor de cinzas. As várias etapas nesta escala são lignita, carvões sub-betuminosos e carvões betuminosos. A sugestão óbvia é que estes produtos representam estágios na alteração progressiva de material de plantas, tendo os carvões betuminosos sido sujeitos à alteração por períodos mais longos e a pressões e temperaturas mais altas do que a lignita. Esta hipótese de uma sequência contínua de modificações está implícita no termo *gradação*, sendo a lignita um carvão de baixa gradação e o carvão betuminoso de gradação relativamente alta. Não há certeza de que *toda* lignita se transformaria, eventualmente, em carvão betuminoso, ou de que *toda* carvão betuminoso passou por um estágio semelhante ao da lignita atual, mas o conceito de variação progressiva é, provavelmente, válido para a maioria dos carvões.

Muitos carvões são notavelmente estriados, diferenciando-se as estrias em diversas características tais como brilho, dureza e tipo de fratura. Com base na composição química e na natureza dos remanescentes fósseis incrustados, as estrias podem ser agrupadas em duas classes principais: o carvão duro, brilhante, com aspecto de obsidiana, derivado principalmente da lignita e da celulose, e o carvão opaco, sujo, derivado principalmente de graxas, cêras, resinas e proteínas resistentes. Os primeiros são chamados carvões *húmicos* e os segundos carvões *sapropélicos* (termos aproximadamente equivalentes são *attritus* e *antraxilon*). Os carvões sapropélicos são derivados de material semelhante ao que forma os betumes e, de fato, estendem-se até os betumes através de variedades de carvões ricos em hidrocarbonetos chamados *canal coal* e *boghead coal*.

A relativa importância da lignina e da celulose na origem do carvão húmico causou muitas discussões. A celulose geralmente se decompõe tão rapidamente quando uma planta morre que sua preservação por enterramento parece pouco provável, mas, por outro lado, há casos de preservação de estruturas de plantas que, quase certamente, tiveram origem celulósica. Muito provavelmente, ambos os materiais desempenham um papel na formação do carvão e não há vantagem aparente em prosseguirmos aqui com esta discussão.

Se a decomposição anaeróbica de matéria orgânica é responsável tanto pela formação do carvão como do petróleo, que fatores determinam a formação de um ou outro numa situação particular? Um fator importante é, certamente, o tipo de matéria orgânica, uma vez que o carvão provém de vegetação terrestre consistindo principalmente de lignina e celulose, enquanto que o petróleo provém principalmente de organismos marinhos, cujos constituintes principais são lipídios e proteínas. As condições da alteração podem também ter uma influência, mas conhecemos tão pouco os detalhes da mudança para carvão ou para petróleo que quaisquer especulações a respeito seriam improdutivas.

11-6. MATÉRIAS ORGÂNICAS EM XISTOS BETUMINOSOS

Quase todos os sedimentos contêm matéria orgânica perceptível, sendo a média geral cerca de 2%; nos xistos betuminosos, a porcentagem é, geralmente, de alguns por cento, podemos ser muito mais alta. Os xistos betuminosos classificam-se como matéria orgânica pura, carvão de um lado e betume de outro. A matéria orgânica de sedimentos comuns pode ser predominantemente ou carbonífera ou betuminosa, ou, ainda, uma mistura de ambos. Uma variedade importante de sedimentos ricos em matéria orgânica é o tipo chamado *xisto de óleo*, um xisto contendo grandes quantidades de material betuminoso do qual se pode destilar hidrocarbonetos semelhantes aos do petróleo.

A origem dos materiais orgânicos nos xistos betuminosos não apresenta problemas que não tenham sido já considerados nas discussões sobre carvão e petróleo. Também aqui estamos tratando com uma decomposição parcial anaeróbica de matéria orgânica enterrada e a única diferença é que neste caso deu-se a deposição de uma grande quantidade de material inorgânico juntamente com os organismos mortos.

Em contraste com o carvão e com o petróleo, os xistos betuminosos podem ser observados atualmente em processo de formação. Mais precisamente, conhecem-se lugares onde material orgânico está sendo depositado em grande quantidade juntamente com sedimentos de granulação fina e que parecem ter tôdas as qualificações necessárias para servir como material originário do xisto betuminoso. Tais lugares são bacias marítimas estagnadas: pontos profundos nos fiorde noruegueses, o leito do Mar Negro, bacias fechadas na áspera topografia ao largo da costa da Califórnia do Sul. As condições necessárias são água que não circula, ou que circula raramente, e uma deposição muito lenta de detritos clásticos. A circulação restrita significa que o oxigênio da água do fundo é usado na oxidação da matéria orgânica e não é repostado, de forma que os organismos mortos descendo até o fundo, não podem se decompor completamente em CO_2 e H_2O . Em lugar disto os compostos de carbono de seus corpos decompõem-se apenas de maneira parcial, através de reações auxiliadas por bactérias anaeróbicas, e os produtos destas reações acumulam-se sob forma de uma lama preta. As características químicas de tais ambientes são sugeridas pelos valores da Tabela 11-3, indicando análises da água num fiorde norueguês, a diferentes profundidades, a partir das camadas superficiais aeradas da lama negra do leito.

TABELA 11-3 Características químicas da água em Bolstadsfjord, Noruega ocidental*

Medições feitas em 17 de junho de 1932, num local onde a profundidade do fiorde é de 138 metros.

Profundidade, m	Temperatura, °C	Salinidade, g/1000 g	Oxigênio cm^3/lt	Oxigênio % de satur.	H_2S cm^3/lt	pH
1	12,90	0,47	7,99	106,2	0	6,80
10	8,43	0,68	8,40	101,5	0	6,85
15	7,18	1,34	8,61	101,4	0	7,05
20	5,06	14,64	7,89	96,0	0	7,85
40	4,33	18,08	6,20	75,8	0	7,70
80	4,03	20,79	0	0	0,15	7,00
130	4,09	21,09	0	0	1,05	6,90

* Fonte de referência: Ström 1936.

Foram apresentados alguns excelentes e minuciosos estudos das lamas negras atuais, mas a informação química disponível limita-se preponderantemente a características gerais e não a reações específicas. O pH da água em contato com a lama negra situa-se geralmente entre 5,5 e 7, um tanto mais ácido do que a água marinha normal. O potencial de oxirredução varia, dependendo do oxigênio estar total ou parcialmente excluído; pode alcançar valores extremos de redução nas proximidades de -0,5 volt. Abaixo da superfície da lama, onde a decomposição da matéria orgânica se processou por mais tempo, o pH tende a subir e o Eh tende a se tornar mais redutor, mas estas variações podem se dar em sentido oposto em algumas camadas. As substâncias orgânicas produzidas na lama negra são em grande parte desconhecidas. A metana é geralmente um dos produtos reconhecíveis; os hidrocarbonetos mais pesados, quando formados, aparecem somente como traços. O enxôfre da proteína original converte-se principalmente em gás sulfídrico, que dá à lama o seu cheiro característico — daí a designação comum de tais áreas de “fundos mal-cheirosos”. Parte do enxôfre combina com ferro formando sulfeto de ferro, inicialmente, talvez, como a hidrotrillita preta ($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), de granulação fina, que se converte rapidamente em pirita, mais estável. O nitrogênio aparece principalmente sob a forma de íon amônio e o fósforo sob a forma de um dos íons fosfato.

Evidentemente, pode-se encontrar tôdas as graduações entre tais ambientes extremamente redutores e o ambiente oxidante da água marinha rasa de uma bacia aberta. Neste último ambiente, quase toda matéria orgânica se decompõe em dióxido de carbono e água antes que se dê o enterramento, independentemente da abundância de organismos. Uma pequena parte do material mais resistente em geral persiste por um tempo suficiente para ser enterrada e acidentes locais de sedimentação podem incorporar lentes e bolsões de matéria orgânica não decomposta nas lamas e areias em acumulação. Uma vez enterrados, os compostos de carbono estão geralmente protegidos da oxidação e sofrem o mesmo de tipo de decomposição anaeróbica que nos ambientes de lama negra. Provavelmente, a natureza do produto final dependa, em grande parte, do tipo de material enterrado — material húmico formado de fragmentos de madeira originais, betume dos organismos marinhos — mas as condições ambientais particulares e o grau de oxidação prévia podem também ter uma influência.

Os vários tipos de material orgânico encontrados nos sedimentos podem ser freqüentemente correlacionados, pelo menos tentativamente, com a natureza do ambiente original. Um ambiente marinho de lama preta é sugerido por uma abundância de betume contendo cristais de pirita dispersos; esse material, por analogia com o material quimicamente semelhante ao carvão, é, freqüentemente, chamado de *sapropel* e o ambiente é chamado de *sapropélico*. Um xisto escuro, apresentando menor abundância de matéria orgânica e sem pirita, pode ter sido formado num meio menos fortemente redutor, talvez, de onde o oxigênio tenha sido quase, mas não completamente, removido das águas do leito; um sedimento e um ambiente desta espécie são descritos pelo termo *gyttja*. O material brilhante, de aspecto carbonífero, dos sedimentos terrestres é indubitavelmente uma alteração de fragmentos de madeira ou de outros detritos de plantas terrestres.

Tais correlações e inferências genéricas são bastante óbvias, mas muitos problemas químicos espinhosos referentes aos materiais orgânicos nos sedimentos ainda não foram resolvidos. Necessitamos, por exemplo, de maiores informações sobre o pH e o Eh nos diversos tipos de ambientes onde o material orgânico se acumula e sobre a relação entre estes valores e os tipos de compostos orgânicos formados. Seria também útil ter os valores de pH e Eh da água em contato com materiais orgânicos dos sedi-

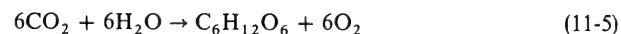
mentos antigos; talvez, com suficientes dados desta espécie, a "ação redutora da matéria orgânica", tão freqüentemente mencionada nas discussões geológicas, pudesse obter um significado mais preciso. As bactérias desempenham, obviamente, um papel importante nas decomposições aeróbicas e anaeróbicas. Até que ponto a natureza e o número de bactérias num determinado ambiente determinam as modificações químicas que aí ocorrem? Estarão as mesmas bactérias sempre presentes num dado ambiente, de forma que elas possam ser consideradas um fator constante, ou é possível que dois ambientes, idênticos sob todos os outros aspectos, tenham tipos diferentes de bactérias, produzindo, em consequência, espécies radicalmente diferentes de material orgânico? O problema de diferenciar experimentalmente tipos diferentes de matérias orgânicas nos sedimentos foi atacado com vigor nos últimos anos, permanecendo, porém, de difícil solução ainda. Finalmente, existe uma série de problemas, mencionados nas seções precedentes, com relação à formação de carvão e petróleo: quais são as reações específicas que ocorrem, por que se forma material carbonífero a partir de um tipo de detritos orgânicos (ou num tipo de ambiente) e material betuminoso de um outro, o que determina as extremas variações na composição de diferentes carvões e petróleos etc.

11-7. COMPOSTOS DE CARBONO COMO AGENTES REDUTORES

Referimo-nos freqüentemente à natureza redutora dos ambientes nos quais se acumulam compostos de carbono. De uma certa forma, isto significa pôr o carro na frente dos bois: os compostos de carbono não se acumulam por ser um determinado ambiente redutor, mas, mais corretamente, um ambiente é redutor por causa dos compostos de carbono nele acumulados. A condição necessária para que a matéria orgânica seja preservada é a impossibilidade de acesso de oxigênio atmosférico, mas isto por si não tornaria um ambiente marcadamente redutor. A qualidade redutora é um resultado do acúmulo de detritos vegetais e animais não decompostos e parcialmente decompostos. Outros agentes redutores que podem se achar presentes — metana, gás sulfídrico, íons ferrosos — são subprodutos da alteração da matéria orgânica que estabelece o potencial de oxirredução do ambiente. Se este potencial de oxirredução pudesse ser numéricamente especificado, isto simplificaria enormemente a geoquímica sedimentária, mas parece impossível estabelecer isto de forma expressiva.

Acúmulos antigos de compostos de carbono — veios carboníferos, bolsões petrolíferos, escamas e lentes de matéria orgânica nos sedimentos comuns — também servem como ambientes redutores, causando freqüentemente a precipitação de metais das águas em circulação, mas, também aqui, a determinação de valores numéricos ao seu poder redutor é bastante difícil. Do ponto de vista de um geoquímico querendo fazer de sua ciência um estudo mais quantitativo, esta é uma circunstância desencorajadora, pois a matéria orgânica é, de longe, o agente redutor mais comumente encontrado em sedimentos e em rochas sedimentárias.

A capacidade redutora dos compostos orgânicos provém fundamentalmente da fotossíntese,



Neste processo, evidentemente, o carbono é reduzido e o oxigênio é oxidado. São produzidos um forte agente redutor (o carboidrato) e um forte agente oxidante (O_2), a partir de um agente redutor fraco (H_2O) e de um agente oxidante igualmente fraco

(CO_2); obviamente, tal reação não pode se realizar espontaneamente, mas deve receber energia de uma fonte externa, neste caso a luz solar. Os compostos de carbono, produzidos diretamente pela fotossíntese, sofrem, em seguida, alterações na planta e, posteriormente, nos animais, sendo que muitas destas alterações envolvem oxidação e redução. As alterações não podem ser facilmente definidas pelas mudanças de valência, como é feito nas reações inorgânicas. Poderíamos dar o valor formal de valência 0 ao C nos carboidratos, -4 ao C na metana, -2,5 ao C na butana, +2 ao C no ácido acético, mas estes números corresponderiam apenas aproximadamente ao comportamento destes compostos na oxidação-redução. Nas substâncias cujas moléculas estão ligadas quase que completamente por ligações covalentes, o conceito de mudança de valência é menos útil do que nos compostos iônicos para medir as intensidades oxidantes e redutoras. Obteríamos melhor resultado se determinarmos o comportamento oxirredutor de compostos orgânicos em reação com substâncias cuja força oxirredutora é conhecida, mas, neste caso, apresenta-se a dificuldade de que a maioria das reações dos compostos orgânicos é muito lenta e, em consequência, o equilíbrio não é atingido num período razoavelmente curto.

Para certos compostos, a situação não é completamente desesperadora. Pode-se tentar reproduzir as reações a temperaturas mais altas, onde as velocidades são maiores; as energias livres podem ser obtidas a partir dos calores de combustão e das variações de entropia; a partir desses números podem-se calcular os equilíbrios a temperaturas normais. No entanto, para fins geológicos, os resultados não compensam o esforço dispendido. De uma maneira geral, os compostos orgânicos presentes não são todos conhecidos; existe também a possibilidade de acontecerem várias reações diferentes, que pouco se diferenciam quanto à variação de energia livre e as mais predominantes são determinadas mais pelas velocidades do que por suas posições de equilíbrio. Nestas circunstâncias, seria uma perda de tempo inútil tentar obter um potencial de oxirredução teórico.

Quais são as alternativas disponíveis? Para os ambientes atuais de deposição, podemos obter resultados empíricos por uma medição direta dos potenciais de oxirredução. Surpreendentemente, existem poucos dados de tais medições na literatura, mas esses poucos de que dispomos indicam potenciais da ordem de -0,1 a -0,5 volt para ambientes nos quais o material orgânico está em fase de acumulação. Estes números têm o defeito habitual dos potenciais obtidos para reações lentas: nunca se sabe até que ponto eles representam potenciais de equilíbrio e até que ponto eles são apenas potenciais reais, variando lentamente com o tempo, determinados pelas velocidades de certas reações específicas. Mas os números têm razoável concordância com os tipos de íons e compostos metálicos que são encontrados em associação com a matéria orgânica e fornecem, pelo menos, uma medida aproximada das condições redutoras destes ambientes.

Uma outra possível medida do potencial de oxirredução é a natureza dos compostos inorgânicos encontrados em associação com a matéria orgânica. A pirita, por exemplo, pode se formar somente a valores de Eh abaixo de + 0,2 volt em soluções ácidas e -0,2 volt em soluções básicas, de maneira que sua presença num sedimento rico em matérias orgânicas significa que o potencial de oxirredução está abaixo desses valores máximos (Fig. 9-4). Este mineral, como foi mencionado na seção precedente, representa a principal característica de um ambiente "sapropélico", em oposição ao menos redutor ambiente "gyttja". A presença ocasional de cobre metálico em lamias pantanosas fornece um valor limite semelhante ao Eh destes ambientes.

A natureza dos minerais associados é a única medida empírica satisfatória do potencial de oxirredução de materiais orgânicos antigos, uma vez que eles afetam as substâncias dissolvidas nas águas em circulação. A precipitação de compostos de urânio pelo carvão, na água do solo, significa, por exemplo, que o carvão deve ter uma capacidade redutora pelo menos suficiente para modificar a valência do urânio de +6 para +4. A precipitação do cobre metálico ou da prata metálica pelo carvão ou pelo betume, e a redução do sulfato no gesso liberando enxofre na presença do petróleo, permite fazer estimativas semelhantes dos valores mínimos de Eh. Algumas destas reações de redução podem ser reproduzidas no laboratório, como, por exemplo, fazendo que soluções de íons metálicos sejam filtradas através do carvão; mas ocorrências naturais dão uma idéia melhor da capacidade redutora da matéria orgânica com o decorrer de tempos longos.

Esta informação, mesmo inadequada, fornece-nos uma base de especulação sobre os potenciais de oxirredução mínimos que podem ser atingidos em presença de matéria orgânica. Teoricamente, poder-se-ia supor que tais potenciais não seriam limitados, como acontece com as soluções aquosas, pelo fato do hidrogênio da água ser liberado quando os potenciais de oxirredução chegam abaixo de um certo valor (Sec. 9-4). No interior de massas orgânicas, completamente fora do contato com ar e água, as substâncias poderiam tornar-se em teoria mais fortemente redutoras que o hidrogênio livre. No entanto, não há provas geológicas de tais condições extremas; as substâncias que se encontram associadas com materiais orgânicos são, invariavelmente, compostos precipitáveis dentro da gama normal dos potenciais de oxirredução. O potencial mais baixo encontrado na água associada com matéria orgânica é, aproximadamente, -0,5 volt a um pH 9, bem acima do valor limite do eletrodo de hidrogênio.

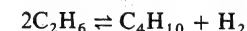
O potencial de oxirredução de um ambiente rico em matérias orgânicas deve ser sensível ao pH do ambiente, e este, por sua vez, deve ser determinado, pelo menos parcialmente, pelas substâncias produzidas pela decomposição da matéria orgânica. Também aqui, a complexidade das possíveis reações impede uma análise teórica satisfatória. Sob condições aeróbicas, é de se esperar uma abundância de CO_2 e daí uma acidez anormal nas soluções adjacentes. A quantidade limite de CO_2 seria determinada pela pressão atmosférica, e o valor limite de pH seria o de uma solução de ácido carbônico em equilíbrio com CO_2 a 1 atm, ou acêrca de 4,0. Em certos pontos, o pH pode chegar a valores ligeiramente mais baixos se houver produção de ácidos orgânicos como produtos intermediários. Na decomposição anaeróbica, diversas possíveis reações podem influenciar o pH: uma pequena quantidade de CO_2 pode aparecer se o oxigênio não foi completamente excluído; podem se formar ácidos orgânicos; o enxofre das proteínas pode aparecer sob forma de H_2S ; e o nitrogênio, contrariamente aos outros elementos, tenderá a aumentar o pH formando amônia. O efeito global dessas reações não é facilmente previsível, mas medições de pH feitas em pântanos e bacias marinhas estagnadas apresentam valores pouco abaixo do neutro, entre 6 e 7.

Em resumo, as bacias onde a matéria orgânica se acumula são os ambientes sedimentários mais redutores, mas seu poder redutor dificilmente pode ser expresso em valores quantitativos. Os potenciais de oxirredução não podem ser calculados a partir de dados termodinâmicos, uma vez que as fórmulas de todas as substâncias presentes não são, geralmente, conhecidas, e os potenciais de oxirredução determinados experimentalmente têm valores questionáveis devido à demora das reações orgânicas. Os potenciais podem ser estimados com certa aproximação pelo tipo de substâncias

inorgânicas associadas com a matéria orgânica e estas estimativas confirmam a conclusão obtida de medições que os Eh encontram-se na faixa entre -0,1 e -0,5 volt. Certos minerais associados também permitem estimar o poder redutor real da matéria orgânica antiga com relação às águas em circulação. O pH das soluções em contato com matéria orgânica em decomposição é geralmente menor do que 7, alcançando um mínimo de cerca de 4 nos locais em que a decomposição se dá sob condições aeróbicas.

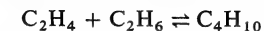
PROBLEMAS

1. Na hipótese inorgânica da origem do petróleo, supõe-se que as moléculas de metano se polimerizam em hidrocarbonetos mais pesados. Por outro lado, a hipótese orgânica supõe um fracionamento de compostos mais complexos em compostos mais simples. A reação abaixo simboliza os dois pontos de vista:



A hipótese inorgânica favorece a reação direta e a hipótese orgânica, a inversa. Examinando as energias livres, determine qual é a reação mais provável do ponto de vista de energia, apenas.

2. Alternativamente, a formação de hidrocarbonetos pesados pode ser considerada como envolvendo compostos não-saturados; por exemplo,



Seria necessário fornecer energia para que a reação direta ocorresse?

3. Escreva as fórmulas estruturais para três isótopos da pentana.
4. Escreva as fórmulas estruturais da hexana normal, ciclohexana e benzeno.
5. O enxofre associado com abóbadas salinas é frequentemente considerado como produto da redução do CaSO_4 (sob forma de gesso ou anidrita) pelos hidrocarbonetos do petróleo, com bactérias funcionando como catalisadores. Escreva a equação desta reação, utilizando CaSO_4 como fórmula do sulfato, fazendo CH_4 representar os hidrocarbonetos e assumindo que as soluções associadas são ácidas.
6. O íon bário, Ba^{++} , é frequentemente encontrado como um constituinte da água do solo nas proximidades de campos petrolíferos, mas praticamente nunca é encontrado na água do solo de outros lugares. Lembrando que o BaSO_4 é um composto extremamente insolúvel, sugira uma razão para esta peculiaridade na composição da água do solo.
7. A qual grupo de hidrocarbonetos pertencem os seguintes compostos: (a) C_6H_{14} , (b) C_4H_8 , (c) C_7H_8 ? Dêsses três compostos, qual pode ser preparado por destilação do petróleo? Por destilação destrutiva do pixe de carvão? De ambos?
8. Que hidrocarboneto não-saturado tem a mesma fórmula molecular da ciclohexana?
9. A que grupo de compostos orgânicos pertencem: (a) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, (b) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$, (d) $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$, (e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, (f) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, (g) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OOCCH}_2\text{H}_3)_3$?
10. Que hidrocarboneto seria produzido pela decomposição (liberando CO_2) do ácido butírico, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$?
11. Durante a decomposição aeróbica de um corpo animal, o que acontece aos seguintes elementos, originalmente contidos nos compostos orgânicos: C, H, N, S, P, Mg, Fe? Responda a mesma pergunta para uma decomposição anaeróbica.

12. Mencione três compostos inorgânicos comuns de carbono que ocorrem na natureza. Há casos de ocorrência na natureza de carbono em compostos contendo silício?
13. Por que as graxas são habitualmente consideradas como uma fonte importante do petróleo? Que provas são ainda necessárias para dar um fundamento mais sólido a esta hipótese?
14. Explique e compare as várias utilizações do termo sapropel.
15. A partir de dados termodinâmicos, mostre que a concentração de CO nos gases vulcânicos é sempre baixa em comparação com CO₂ e CH₄.
16. Examinando as fórmulas dos aminoácidos glicina e alanina, é de se esperar que algum dêles apresente atividade ótica?

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

- BARGHOORN, E. S., W. G. MEINSCHEN e J. W. SCHOPF, "Paleobiology of a Precambrian shale", *Science*, vol. 148, págs. 461-472, 1965. Porfirinas e hidrocarbonetos óticamente ativos encontrados no xisto betuminoso com cerca de um bilhão de anos de idade.
- BONNER, W. A. e A. J. CASTRO, *Essentials of Modern Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1965. Uma referência geral para o material deste capítulo pode ser encontrada nas seções sobre compostos de carbono que estão incluídas nos livros de introdução à química geral. Para maiores detalhes sobre assuntos específicos devem-se consultar livros modernos de química orgânica, Bonner e Castro é um livro particularmente recomendado.
- BREGER, I (ed.) *Organic Geochemistry*, The Macmillan Company, New York, 1963. Os capítulos deste livro são ensaios sobre tópicos de interesse atual da geoquímica orgânica, escritos por pessoas ativas em pesquisa. O livro é uma excelente referência geral, mas, sem bons conhecimentos básicos de química orgânica, uma parte do seu conteúdo é de difícil leitura.
- DEGENS, E. T., *Geochemistry of Sediments*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1965. O Capítulo 5 desse livro, sobre geoquímica orgânica, é uma boa revisão de trabalhos modernos sobre compostos de carbono em sedimentos e em rochas sedimentárias.
- HEDBERG, H. D., "Geological aspects of the origin of petroleum", *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, vol. 48, págs. 1755-1803, 1964. Uma excelente revisão do desenvolvimento dos conceitos sobre a origem do petróleo e sobre a situação atual das principais hipóteses.
- HODGSON, G. W., "Vanadium, nickel, and ion trace metals in crude oils of western Canada", *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, vol. 49, págs. 2537-2554, 1965. Detalhes da química das porfirinas no petróleo e especulações sobre mudanças nas porfirinas durante os tempos geológicos.
- HOERING, T. C. e P. H. ABELSON, "Hydrocarbons from kerogen", *Geophys. Lab. Ann. Rept.* 1962-63, págs. 229-234, 1963. O aquecimento de cerogênio proveniente de xisto rico em matéria orgânica a temperaturas moderadas (180 a 400°C) fornece hidrocarbonetos iguais aos do petróleo.
- HUNT, J. M., "Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks," *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 22, págs. 37-49, 1961. Tentativas de correlacionar as espécies de hidrocarbonetos com a idade e a profundidade das rochas sedimentárias que os contêm deram resultados negativos.
- KOONS, C. B., G. W. JAMIESON e L. S. CIERESZKO, "Normal alkane distribution in marine organisms; possible significance to petroleum origin", *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, vol. 49, págs. 301-316, 1965. Um exemplo de muitos trabalhos recentes descrevendo pesquisa desenvolvida para dar seqüência à descoberta de Smith (1954), comparando detalhadamente os hidrocarbonetos de petróleo com os obtíveis de sedimentos e organismos recentes.
- MILLER, S. L. e H. C. UREY, "Organic compound synthesis on the primitive earth", *Science*, vol. 130, págs. 245-251, 1959. Uma revisão das especulações atuais sobre a evolução da atmosfera terrestre e de experiência sobre a produção de compostos orgânicos em misturas gasosas simulando a atmosfera terrestre primitiva; os autores provaram em primeiro lugar que tais sínteses de matéria orgânica são possíveis.
- SMITH, P. V., "Studies on the origin of petroleum: occurrence of hydrocarbons in recent sediments", *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, vol. 38, págs. 377-404, 1954. Um trabalho clássico demonstrando pela primeira vez que hidrocarbonetos similares aos compostos do petróleo podem ser extraídos de matéria orgânica de sedimentos recentes.
- STRØM, K. M., "Land-locked waters", *Norske Videnskaps Akad. Mat. Naturv. Klasse*, 1936, n.º 7, 85 págs. Um trabalho freqüentemente citado descrevendo um estudo minucioso de um sedimento recente, rico em matéria orgânica, formado em água estagnada de um fiorde norueguês.
- SUESS, H. E., "Thermodynamic data on the formation of solid carbon and organic compounds in primitive planetary atmospheres", *Jour. Geophys. Research*, vol. 67, págs. 2029-2034, 1962. Um interessante uso da programação de computador para dados termodinâmicos sobre óxidos de carbono e compostos orgânicos simples, com o objetivo de estabelecer limites para as possíveis composições das atmosferas primitivas da terra e de outros planetas.

12 produtos de evaporação

Os sedimentos químicos inorgânicos que nós consideramos até agora têm isto em comum: todos eles consistem de materiais que são apenas ligeiramente solúveis em água. Eles precipitam, na maior parte, individualmente, como substâncias bastante simples e nós podemos aprender muito sobre seu comportamento químico simplesmente a partir do produto de solubilidade e das relações Eh-pH de cada composto separado. Devemos agora discutir as substâncias mais solúveis em soluções naturais, aquelas que em condições geológicas especiais formam os depósitos salinos denominados *evaporitos* e veremos que a química destas substâncias deve ser considerada de um ponto de vista diferente. As soluções envolvidas são concentradas, o que significa que os produtos de solubilidade auxiliam pouco visto que eles não são, durante muito tempo, nem mesmo aproximadamente constantes, e os coeficientes de atividade em geral não são previsíveis; dois ou mais sais comumente cristalizam de maneira simultânea; a situação é complicada pela existência de muitos sais duplos e muitos hidratos possíveis, os quais cristalizam ou recristalizam em conseqüências de pequenas alterações de temperatura e composição. Há aqui pouca teoria fundamental para guiar-nos. Basear-nos-emos principalmente em observações experimentais sobre os tipos de sais que se formam sob várias condições de laboratório, o que nos servirá como orientação para reconstituir as condições sob as quais os depósitos salinos se formaram na natureza.

12-1. MATERIAIS SOLÚVEIS NAS CORRENTES DE ÁGUA

As correntes de água que transportam sais para bacias de deposição são em geral soluções muito diluídas. O teor total de sal de água corrente situa-se em torno de 100 ppm, e muito raramente excede 10.000 ppm (0,01 %). A despeito da baixa concentração, a quantidade de erosão efetuada apenas pela solução está longe de ser desprezível. Não existem dados acurados para muitas bacias de dreno, mas uma média razoável para o material dissolvido retirado dos continentes é cerca de 80 toneladas por milha quadrada por ano. Isto resulta num abaixamento médio da superfície da terra de 1 pé em cada 30.000 anos. As composições do material dissolvido em diversos rios e uma estimativa da média mundial estão indicadas na Tabela 12-1. O material não provém inteiramente da erosão, visto que ele inclui uma quantidade considerável de sal transportado pelos ventos do oceano para o interior, na forma de finas partículas de pó produzidas pela evaporação de borrifos do oceano. Este "sal cíclico" contribui para uma grande fração do Cl^- na Tabela 12-1, para uma quantidade correspondente de Na^+ e para quantidades menores de outras substâncias.

O tipo de sal transportado por uma corrente qualquer depende em grande parte do clima. Nas proximidades da nascente de um rio a composição pode ser o reflexo de rochas adjacentes — abundante Ca^{++} de áreas calcárias, Mg^{++} da dolomita, íons de metais alcalinos e sílica de rochas graníticas —, mas os efeitos da vegetação, de processos de adsorção e da mistura com afluentes rapidamente alteram a composição para um tipo em grande parte conseqüência do clima. Em climas úmidos, a abundância de CO_2 , proveniente de vegetais em decomposição, dá à corrente de água um alto teor de carbonato (usando "carbonato" para referir ao total de CO_3^{--} + HCO_3^- + H_2CO_3) e torna-a suficientemente ácida para dissolver calcário de maneira bastante rápida; por isso, em correntes de regiões úmidas, o Ca^{++} é geralmente o cation predominante e o HCO_3^- o anion predominante. Por outro lado, em regiões áridas, o CO_2 não é adicionado à água em quantidades suficientes para contrabalançar a alcalinidade

TABELA 12-1 Análises de águas de rios, em partes por milhão*

	A	B	C	D	E	F	Média mundial
HCO ₃ ⁻	93	101	183	108	149,2	17,9	58,4
SO ₄ ⁻	25	41	289	19	0,44	0,8	11,2
F ⁻	0,0	0,1	0,2	0,5			
Cl ⁻	5,0	15	113	4,9	8	2,6	7,8
NO ₃ ⁻	1,2	1,9	1,0	0,3	0,44		1
Ca ⁺⁺	32	34	94	23	17,4	5,4	15
Mg ⁺⁺	4,9	7,6	30	6,2	5,2	0,5	4,1
Na ⁺	4,8	11	124	16	30,7	1,6	6,3
K ⁺	2,0	3,1	4,4	0,0	11,8	1,8	2,3
Fe	0,07	0,02	0,01	0,280		1,9 [†]	0,67
Al	0,304	1,01	0,012	0,238			
SiO ₂	4,9	5,9	14	13	25,6	10,6	13,1
Total de sólidos dissolvidos	173	221	853	191	249	43,1	120

A. Rio Hudson, Green Island, N.Y.

B. Rio Mississipi, Baton Rouge, La.

C. Rio Colorado, Yuma, Ariz.

D. Rio Cúmbia, 3 milhas acima de The Dalles, Wash.

E. Nilo Branco, próximo a Khartoum, Sudan

F. Rio Amazonas, próximo de Óbidos

* Fonte: Livingstone, 1963[†]† Obtido de Fe₂O₃ + Al₂O₃, assumindo que apenas o Fe₂O₃ está presente.

produzida pela hidrólise; o Ca⁺⁺ e o CO₃⁻ são em grande parte precipitados no horizonte B dos solos e a corrente de água é caracterizada pelo Na⁺ como cátion predominante e por SO₄⁻ ou Cl⁻ como principal anion. Sem levar em conta a influência do clima, o K⁺ é geralmente muito menor que o Na⁺, um fato para o qual pelo menos quatro circunstâncias podem ser postas como responsáveis: (1) o mais alto teor de Na⁺ em sal cíclico proveniente do oceano, (2) a mais rápida climatização do feldspato plagioclástico do que do feldspato potássico, (3) a mais extensa utilização do K⁺ pela vegetação e (4) a maior adsorção de K⁺ em argilas e matéria orgânica. Todas estas afirmações sobre a composição das correntes são o tipo mais amplo de generalizações, para as quais muitas exceções serão encontradas quando as correntes de uma área qualquer forem examinadas com pormenores.

12-2. DEPÓSITOS SALINOS EM REGIÕES ÁRIDAS

Os sais depositados em bacias desérticas e os sais obtíveis de lagos desérticos são, na maior parte, uma monótona reunião de sulfatos, cloretos e carbonatos de sódio e cálcio, com quantidades menores de compostos de potássio e magnésio (Tabelas 12-2 e 12-3). Dois ou três destes íons podem predominar num determinado lago, dependendo de suas vizinhanças imediatas; por exemplo, o sulfato de sódio pode ser o sal

TABELA 12-2 Análises da água de lagos salinos, em ppm*

	A	B	C	D	E	F
HCO ₃ ⁻	232	187	1.390	17.400	4.946	240
SO ₄ ⁻	4.139	4.960	264	6.020	2.368	540
F ⁻	1,6	4,9	0,8			
Cl ⁻	9.033	21.400	1.960	4.680	5.789	208.020
Br ⁻						5.920
NO ₃ ⁻	1,2		1,6			
Ca ⁺⁺	505	1.230	10	3,9	36	15.800
Mg ⁺⁺	581	148	113	23	165	41.960
Na ⁺	6.249	14.100	1.630	12.500	7.707	34.940
K ⁺	112	594	134		435	7.560
Rb ⁺						60
B	5,0	60				
SiO ₂	20,8	49	1,4	101	70	
Sólidos dissolv. totais	20.900	42.700	5.510	40.700	22.000	315.040

A. Mar de Salton, Calif.

B. Lagunas em Bad Water, Vale da Morte, Calif.

C. Lago da Pirâmide, Nev.

D. Lago do Sabão, Wash.

E. Lago Van, Turquia

F. Mar Morto, Israel

G. Grande Lago Salgado, Utah

* Fontes: Livingstone, 1963, análises de A a F. Clarke, 1924, análise G.

predominante numa pequena bacia entre morros compostos principalmente de granodiorito contendo pirita, e o sulfato de magnésio pode ser predominante numa bacia similar circundada por nefritas piríticas. O Grande Lago Salgado tem uma composição similar às relações iônicas na água do mar; muitos lagos do oeste de Nevada e do Oregon central têm uma abundância maior de carbonato. Quando a evaporação se desenvolve a ponto de a maior parte do NaCl e do CaCO₃ se cristalizar, a água remanescente pode ser excepcionalmente rica em sais mais solúveis de potássio, magnésio e bromina; o Mar Morto é um bom exemplo deste tipo. Em regiões de atividade vulcânica e de fontes termais, as bacias desérticas podem conter sais de composições não usuais, como os famosos sais de lítio do lago Searles, na Califórnia. Compostos de boro em depósitos de evaporitos são freqüentemente atribuídos à atividade vulcânica, embora os grandes depósitos de boratos no sul da Califórnia possam não ter esta origem. Em detalhes, os depósitos de bacias desérticas requerem um estudo geoquímico complicado, porém compensador, mas o assunto dificilmente tem o interesse geral necessário para que nos detenhamos nele.

Um tipo de depósito desértico merece mais do que uma simples menção visto ser freqüentemente citado como representativo das condições extremas de oxidação na natureza. É o famoso depósito, ou grupo de depósitos, de nitrato do norte do Chile. Nas encostas dos amplos e estêreis vales entre a Serra da Costa e os Andes, numa área em que prevalecem as altas temperaturas e uma das mais baixas precipitações

TABELA 12-3 *Análises de depósitos salinos, em porcentagem de peso**

	A	B	C	D	E	F
NaCl	96,49	0,74	24,51	18,47	20,88	27,55
Na ₂ SO ₄	1,91	46,27	33,31	27,55	49,67	2,13
Na ₂ CO ₃	0,96		25,95	52,10	7,02	
NaHCO ₃			14,35		11,13	
Na ₂ B ₄ O ₇					11,30	0,43
K ₂ SO ₄			1,88			
MgSO ₄		48,28				0,15
CaSO ₄		4,45				0,41
NaNO ₃						61,97
KNO ₃						5,15
KClO ₄						0,21
NaIO ₂						0,94
Insolúveis	0,12					0,39
H ₂ O (combinada)	0,52					0,67

A. Vale Osobbi, Nev.

B. Percy, Nev.

C. Vale Antilope, Nev.

D. Deserto da Rocha Negra, Nev.

E. Lago Humboldt, Nev.

F. Norte do Chile

* Fonte: Clarke, 1924, págs. 237-256.

pluviométricas do mundo, uma peculiar acumulação de sais forma uma camada "caliche" sobre e logo abaixo da superfície. O componente principal que torna estes depósitos conhecidos é o salitre do Chile, NaNO₃. Juntamente com ele, ocorre o sal raro Ca(IO₃)₂ em quantidades suficientes para ser explorado como uma fonte de iodo. Quantidades menores de percloratos [por exemplo, Ca(ClO₄)₂] e cromatos (por exemplo, CaCrO₄) são também uma prova de altos potenciais de oxidação. É bastante razoável, em vista das condições climáticas extremas, o fato de ter havido uma preservação de compostos tão solúveis e agentes tão fortemente oxidantes; mas a origem dos vários elementos, especialmente nitrogênio e iodo, tem causado muitas discussões. Atribuiu-se este fato a antigos riachos dos Andes que teriam trazido o nitrogênio e o iodo provenientes da decomposição da vegetação das regiões mais altas e mais úmidas. É possível que os raios que acompanham as tormentas tenham produzido óxidos de nitrogênio na atmosfera e estes foram dissolvidos na água da chuva durante um período de clima úmido. O iodo e os compostos voláteis de nitrogênio foram, talvez, liberados pela decomposição da barrilha ao longo da costa marítima e carregados pelos ventos para o continente. Fontes térmicas e fumarolas associadas com os vulcões andinos podem ter ajudado a aumentar a fonte de um ou ambos os elementos. Não há razão para supor-se que todas essas fontes não tenham contribuído de alguma forma, mas os geólogos estão longe de concordar sobre qual é a mais importante.

12-3. A COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DO MAR

Os mais importantes e os mais estudados depósitos salinos são aqueles formados pela evaporação da água do mar. A eles dedicaremos o resto deste capítulo. Começa-

remos com um breve estudo da água do mar e de alguns dos fatores que servem para manter esta composição mais ou menos constante.

Recordemos inicialmente que a água do mar é um complexo sistema amortecedor (Sec. 2-10) e que seu pH acha-se nos estreitos limites de 8,0 a 8,4, aí mantido por reações envolvendo H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃⁼ e CaCO₃, por trocas iônicas dos minerais argilosos e, em menor extensão, por reações envolvendo H₃BO₃ e H₃BO₃⁻. O pH alcalino significa que a maior parte do Ca⁺⁺ e do HCO₃⁻ trazidos para o mar pelos rios deve se precipitar sob forma de CaCO₃ e que a alta concentração de eletrólitos provoca uma rápida coagulação dos óxidos de ferro e alumínio coloidais. A sílica também abaixa de modo rápido, provavelmente pela atividade dos organismos. Isto deixa Na⁺, Cl⁻, SO₄⁼, Mg⁺⁺ e K⁺ para os quais não há um controle aparentemente óbvio. Estes cinco, juntamente com o excesso de Ca⁺⁺ não precipitado sob forma de carbonato, compõem quase todo o sal do mar (Tabela 12-4).

Podemos, então, concluir que os cinco íons acima mencionados simplesmente se foram acumulando no mar no decorrer dos tempos geológicos? Será que sua atual concentração representa apenas as quantidades totais dissolvidas até hoje pela climatização das rochas? Isto parece pouco provável, pois as quantidades relativas dos íons são muito diferentes de suas quantidades relativas nas águas dos rios (Tabela 12-1) e nas rochas comuns. Em comparação com Na⁺, as quantidades de K⁺ e Mg⁺⁺ parecem muito pequenas e as quantidades de Cl⁻ e SO₄⁼ demasiadamente grandes. Existem processos que possam causar a remoção de K⁺ e Mg⁺⁺ da água do mar, e outros processos, além de climatização e erosão, que possam causar o acúmulo de enxofre e de cloro?

TABELA 12-4 *Principais substâncias dissolvidas na água do mar*

Substância	Partes por milhão	Porcentagem do sal total
Cl ⁻	18.980	55,05
Na ⁺	10.556	30,61
SO ₄ ⁼	2.649	7,68
Mg ⁺⁺	1.272	3,69
Ca ⁺⁺	400	1,16
K ⁺	380	1,10
HCO ₃ ⁻	140	0,41
Br ⁻	65	0,19
H ₃ BO ₃	26	0,07
Sr ⁺⁺	8	0,03

Uma fonte óbvia de enxofre e cloro adicionais é a atividade vulcânica, pois sabemos que os vulcões expõem grandes quantidades destes dois elementos sob forma de compostos voláteis. Dois elementos secundários da água do mar, boro e bromo, também encontram-se presentes em proporções maiores do que seria de esperar apenas pela climatização e estes são também encontrados nos constituintes dos gases e sublimatos vulcânicos. Os processos pelos quais o Cl⁻ e o SO₄⁼ são removidos do mar não são muito eficientes. Ambos são precipitados localmente em depósitos salinos, perdem-se, em menores quantidades, por adsorção pelas argilas e pela incorporação

de água do mar nos sedimentos, e ambos são temporariamente removidos quando borrifos oceânicos são levados para a terra pelos ventos. O enxôfre é temporariamente retirado da água do mar pelos organismos e incorporado às proteínas; a maioria desse enxôfre orgânico volta ao mar quando os organismos morrem, mas parte pode se fixar em sedimentos orgânicos ou pela conversão de enxôfre orgânico em sulfeto e sua precipitação sob forma de pirita. É muito provável que mantenha o equilíbrio entre estes processos de retirada e adições, por climatização e por atividade vulcânica, mas é possível que um ou ambos os elementos estejam ainda em fase de aumento de concentração.

Uma sugestão possível para o controle da concentração de Mg^{++} é a mudança de calcita em dolomita. Se esta conversão se dá diageneticamente (Sec. 3-10) nos sedimentos do leito antes que eles tenham sido consolidados, o magnésio pode se achar num processo contínuo de remoção. A formação da glauconita deve também retirar uma pequena quantidade de magnésio, bem como algum potássio. Um problema não resolvido na geoquímica oceânica é a determinação de até que ponto os minerais argilosos, exceto a glauconita, podem se formar a partir de materiais dissolvidos ou em suspensão na água do mar; se tal reação é possível, ela também seria um processo muito eficiente para fixar tanto o K^+ como o Mg^{++} . Mesmo que as argilas não se formem como minerais novos a partir de substâncias dissolvidas, os detritos argilosos podem ser alterados por reação com os íons da água do mar; por exemplo, a preponderância da illita nas argilas marinhas sugere que o K^+ da água do mar é usado na lenta alteração de outros minerais argilosos. A mera adsorção do K^+ e do Mg^{++} pelas argilas e outras partículas finas deve ser também um importante mecanismo no controle da concentração destes íons. Tanto o K^+ como o Mg^{++} são constituintes essenciais dos organismos vivos, de forma que pequenas quantidades podem ser permanentemente removidas pelos sedimentos orgânicos.

A situação quanto ao sódio é incerta. É bem possível que sua concentração no mar esteja ainda em fase de aumento. Os processos de remoção não são tão eficientes como no caso do potássio, uma vez que o sódio tem um papel secundário nos organismos e não é um constituinte essencial dos minerais argilosos. Os únicos minerais de sódio que se formam na água do mar (além dos evaporitos) são feldspatos e zeólitos autigênicos e suas quantidades são muito pequenas. Por outro lado, uma considerável quantidade de Na^+ é adsorvida pelos minerais argilosos e a remoção por este meio pode ser suficiente para manter um equilíbrio com as quantidades fornecidas pela climatização. Os dados analíticos não são ainda suficientemente completos para resolver a questão.

Resumindo esta discussão, o oceano aparenta ter alcançado um estado de equilíbrio entre fornecimento e remoção para, pelo menos, três dos seis íons mais abundantes: K^+ , Mg^{++} e Ca^{++} . Os outros três, Na^+ , Cl^- e SO_4^{--} podem também ter atingido um estado de equilíbrio, mas os dados atuais não excluem a possibilidade de que suas concentrações estejam aumentando lentamente.

Tais problemas de geoquímica oceânica são particularmente interessantes quando projetados no passado. Será que o oceano sempre teve aproximadamente sua composição atual? Se não, em que períodos ocorreram mudanças importantes? Será que a quantidade de água dos oceanos foi sempre constante no decorrer dos tempos geoló-

gicos, ou tem aumentado, juntamente com enxôfre e cloro, pela adição de materiais voláteis dos vulcões? Questões como estas são obviamente importantes numa discussão dos depósitos de evaporitos marinhos, mas tentar respondê-las a esta altura implicaria numa digressão muito longa. Para o presente, adotaremos a hipótese mais simples, que é a de que a composição da água do mar não se modificou profundamente desde o início da era paleozóica. Talvez um estudo dos evaporitos nos forneça uma confirmação aproximada quanto à validade desta premissa.

12-4. DADOS GEOLÓGICOS SOBRE OS DEPÓSITOS DE EVAPORITOS MARINHOS

As substâncias mais abundantes dos evaporitos marinhos são sulfato de cálcio e cloreto de sódio. O sulfato de cálcio é geralmente anidro, mas este não é, provavelmente, o mineral originalmente depositado; se o composto foi precipitado inicialmente sob a forma de gesso, ele se transformou em anidrito como resultado do aumento da temperatura e da pressão após o enterramento. Encontram-se sal-gema e anidrito em enormes depósitos da era siluriana em New York e Michigan, da era permiana em Kansas, Texas e Novo México e em depósitos de tamanho comparável em outros continentes. Quantidades menores aparecem freqüentemente nos estratos da maioria dos outros períodos geológicos, desde o cambriano até o presente. Quimicamente, a origem de tais depósitos não representa nenhum problema, exceto quanto aos pormenores das relações gesso-anidrita, uma vez que o sulfato de cálcio e o cloreto de sódio são precisamente os sais que se esperaria que precipitassem inicialmente em grandes quantidades, durante a evaporação da água do mar. Geologicamente, o problema consiste simplesmente em reproduzir as condições pelas quais um braço de mar pode ser suficientemente isolado para permitir uma evaporação contínua por tempo suficiente sem muita mistura com o resto do oceano.

De interesse maior são os raros depósitos de sais mais solúveis obtidos da água do mar — os cloretos e sulfatos de magnésio e potássio (Tabela 12-5). O mais conhecido de tais depósitos é a formação permiana Zechstein no norte da Alemanha. Distinguem-se nesta formação quatro seqüências de evaporitos e algumas das seqüências se estendem além das fronteiras da Alemanha para a Polônia, Holanda e norte da Inglaterra. Também da era permiana são os depósitos de potássio do Texas, do Novo México e norte da Rússia. Os evaporitos da Pennsylvania ocorrem na bacia do Paradoxo, em Utah, e evaporitos devonianos na bacia Williston de North Dakota e Saskatchewan.

Um bom exemplo para um estudo minucioso é o depósito perto da cidade alemã de Stassfurt, um depósito que foi por muito tempo a maior fonte de potassa do mundo. Os evaporitos que aqui têm interesse estão na segunda das quatro seqüências de Zechstein (Zechstein 2 ou série Stassfurt). As relações geológicas são aparentemente simples e a seqüência generalizada, indicada na Tabela 12-6, pode ser identificada numa área bastante grande. Do fundo para o topo, os materiais dominantes são anidrita e sal-gema, depois um sulfato de Ca, Mg e K, depois, principalmente, sulfato de magnésio e, finalmente, cloretos de Mg e K. A halita não está restrita à camada de sal-gema, mas é um mineral comum em todo o depósito.

TABELA 12-5 Sais importantes em evaporitos marinhos*

<i>Cloretos</i>	
†Halita	NaCl
†Silvita	HCl
Bischofita	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
†Carnalita	$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$
<i>Cloreto-Sulfato</i>	
†Kainita	$KMgClSO_4 \cdot 11/4 H_2O$
<i>Sulfatos contendo Ca</i>	
†Anidrita	$CaSO_4$
†Gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Glauberita	$Na_2Ca(SO_4)_2$
†Polialita	$K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$
<i>Sulfatos de Na e K</i>	
Tenardita	Na_2SO_4
Glaserita, ou aphthitalita	$K_3Na(SO_4)_2$
<i>Sulfatos simples de Mg</i>	
†Kieserita	$MgSO_4 \cdot H_2O$
Hexaidrita	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
Epsomita, ou reinchardita	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
<i>Sulfatos de Mg e Na</i>	
Bloendita, ou astrakhanita	$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Loevita	$Na_{12}Mg_7(SO_4)_{13} \cdot 15H_2O$
Vanthoffita	$Na_6Mg(SO_4)_4$
<i>Sulfatos de Mg e K</i>	
Langbeinita	$K_2Mg_2(SO_4)_3$
Leonita	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Picromerita, ou schoenita	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

* Fórmulas de Braitsch, 1962

† Indica constituintes principais

TABELA 12-6. Seção generalizada dos depósitos salinos da série Stassfurt (Zechstein 2) na região de Stassfurt, Alemanha.*

A sequência abaixo é representativa dos leitos no interior da bacia Zechstein. Há muitas variações locais na espessura das diversas unidades. Perto da margem da bacia, os minerais contendo $MgSO_4$ tornam-se menos abundantes e os minerais de cloretos mais abundantes. Um constituinte importante de todas as unidades, mencionado explicitamente ou não, é a halita.

	Espessura em metros
Sal argiloso cinzento	
Zona descontínua de "Hartsalz" (mistura de silvita, kieserita e halita). Localmente também loevita, picromerita, vanthoffita, langbeinita e kainita	0-20
Zona de carnalita. Principalmente carnalita, alguma kieserita	15-40
Zona de kieserita. Alguma carnalita e anidrita	30-40
Zona de polialita. Alguma anidrita	5-10
Sal-gema mais antigo e anidrita	100-1.000

* Fonte: Stewart, 1963, pág. 31.

A espessura total varia de lugar para lugar, excedendo localmente os 1.000 metros entre a base da anidrita e a base da argila salina. Este tipo de sequência é comum em depósitos de evaporitos e é, de uma maneira geral, aquilo que poderíamos esperar de uma prolongada evaporação de água do mar: primeiramente a precipitação dos sais menos solúveis, NaCl e $CaSO_4$, depois, pela extrema secagem, a cristalização dos sulfatos mais solúveis de potássio e magnésio e, finalmente, dos altamente solúveis cloretos.

As dificuldades aparecem quando estudamos em detalhe a sequência de Stassfurt. A primeira dificuldade é puramente geológica: em alguns lugares há evidência de uma falha de empuxo no topo da zona de carnalita, de maneira que a simplicidade do quadro geológico pode ser mais aparente do que real. Uma segunda dificuldade é a enorme espessura do depósito que, aparentemente, exigiria a evaporação de uma camada de água marinha com cerca de 100 km de espessura. Para contornar esta dificuldade, podemos supor que a bacia de deposição foi separada do oceano por uma faixa rasa de maneira que a água podia fluir através da faixa a fim de repor as quantidades perdidas por evaporação. Esta hipótese, atualmente bem aceita para a maioria dos grandes depósitos de evaporitos, foi inicialmente elaborada pelo geólogo alemão Ochsenius. No mundo atual, Ochsenius podia indicar um lugar onde o mecanismo está hoje em operação: o golfo de Karabugaz, a leste do mar Cáspio, que está separado do mar por uma faixa arenosa através da qual um estreito canal leva água ao golfo e onde o clima extremamente árido do golfo provoca uma perda contínua de água e um cristalização abundante de sais.

Uma outra dificuldade em correlacionar a sequência de Stassfurt com os sais que se poderia esperar da água do mar aparece quando se calculam as quantidades relativas dos diversos sais que se formariam se a água do mar atual fosse evaporada até a secura total (Tabela 12-7). A comparação dos valores com estimativas aproximadas das quantidades relativas nos depósitos de Stassfurt indicam discrepâncias óbvias, no sentido de que o teor de $CaSO_4$ nos sais naturais é muito alto e a proporção de sais de potássio e magnésio muito baixa. Essas discrepâncias podem ser razoavelmente explicadas supondo-se que (1) em algum estágio, depósitos de gesso foram enterrados por novas incursões de água marinha através da faixa antes que houvesse considerável

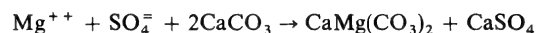
TABELA 12-7 Comparação da espessura total dos sais numa seção representativa da série Stassfurt com a espessura obtida pela evaporação completa da água do mar*

	Espessura relativa dos sais em Stassfurt	Espessura relativa dos sais da água do mar
Anidrita, CaSO ₄	5,5	3,3
Halita, NaCl	100	100
Kieserita, MgSO ₄ ·H ₂ O	2	8,0
Carnalita, K MgCl ₃ ·6H ₂ O	4,5	15,3
Bischofita, MgCl ₂ ·6H ₂ O		28,3

* Fonte: Twenhofel, 1950, pág. 514.

deposição de halita ou outros sais, e (2) a evaporação das salmouras residuais do mar de Zechstein foi interrompida antes que se tivesse completado a cristalização dos sais mais solúveis.

Um outro aspecto difícil de ser explicado é a grande variação lateral na sequência do evaporito da série de Stassfurt. Ainda mais perturbador é o fato de que outros depósitos de sais, que por evidências geológicas são também de origem marinha, apresentam sequências e arranjos muito diferentes das dos minerais de evaporitos. A mais notável dessas diferenças de um lugar para outro é a variação da quantidade de MgSO₄. Alguns depósitos, dos quais os leitos devonianos do Canadá ocidental são um bom exemplo, não apresentam praticamente minerais de sulfato de magnésio, de forma que a composição global está ainda mais longe da composição teoricamente prevista do que a do depósito de Stassfurt. Para explicar a deficiência de MgSO₄, comumente observada, uma suposição razoável é que, durante a evaporação, a água do mar pode reagir lentamente com CaCO₃, seja do calcário que se encontra sob o depósito, seja o trazido pelos rios sob forma de bicarbonato de cálcio dissolvido. A reação pode ser simbolizada



A dolomita (ou magnesita) seria depositada perto da base de uma sequência de sais e o CaSO₄ serviria para aumentar a quantidade de gesso ou anidrita. Uma corrosão para esta hipótese vem do fato de que a dolomita ocorre muito frequentemente abaixo dos leitos de evaporitos. A série de Stassfurt fornece um exemplo particularmente adequado: perto da cidade de Stassfurt, que se encontra no centro da bacia de Zechstein, os minerais de sulfato de magnésio são abundantes e a dolomita é escassa, mas, quando se chega mais perto das margens da bacia, os sais desta série se modificam em camadas pobres em MgSO₄ e a dolomita se torna preponderante na rocha base. A hipótese consiste claramente de um grande número de variações, aparentemente casuais, na composição dos evaporitos, uma vez que o grau de remoção do MgSO₄ dependeria de quão efetivamente as salmouras em evaporação entram em contato com CaCO₃ sólido e de quanto CaCO₃ dissolvido é fornecido pelos rios.

Muitas das aparentes complexidades dos depósitos de evaporitos podem ser abordadas por esta espécie de raciocínio, sem abandonar o postulado fundamental de que os grandes leitos salinos têm sua origem na evaporação de águas marinhas similares na composição às dos oceanos atuais. Contudo, para testar rigorosamente

o postulado, é necessário observar mais próximo a físico-química da deposição do sal. A formação de evaporitos realiza-se sob condições muito comuns e facilmente definíveis de temperatura e pressão, de modo que as comparações entre resultados de laboratório e observações de campo devem fornecer uma boa visão dos detalhes da história dos leitos salinos.

12-5. A EXPERIÊNCIA DE USIGLIO

Um dos possíveis métodos de ataque é o método direto: deixar água do mar evaporar no laboratório e verificar quais os sais que se precipitam durante os diferentes estágios de secagem. Este procedimento foi tentado nos meados do século passado pelo químico italiano Usiglio. Utilizando uma amostra de água do Mediterrâneo, Usiglio manteve a temperatura a 40°C e fez a água evaporar para uma atmosfera mantida seca com cal. A certos intervalos, parte da água era rapidamente resfriada a 21°C e os sais precipitados eram analisados. De uma maneira geral, Usiglio obteve a sequência de sais encontrada em Stassfurt (Tabela 12-8): primeiramente, uma pequena quantidade de CaCO₃ (o Fe₂O₃ indicado na tabela provavelmente represente uma contaminação); depois, gesso; depois gesso mais halita; depois, halita com MgSO₄ e MgCl₂. Os últimos estágios da evaporação apresentaram resultados variáveis, dependendo do tempo de repouso e da magnitude das variações de temperatura do dia para a noite. Alguns dos cristais obtidos por Usiglio podem ser reconhecidos como substâncias encontradas

TABELA 12-8 Sequência de precipitação de sais provenientes da água do mar a 40°C, de acordo com as experiências de Usiglio.*

Os números são os pesos dos precipitados, em gramas, de um volume original de 1 litro.

Volume, litros	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	NaBr	KCl
1,000								
0,533	0,0030	0,0642						
0,316		Traços						
0,245		Traços						
0,190		0,0530	0,5600					
0,1445			0,5620					
0,131			0,1840					
0,112			0,1600					
0,095			0,0508	3,2614	0,0040	0,0078		
0,064			0,1476	9,6500	0,0130	0,0356		
0,039			0,0700	7,8960	0,0262	0,0434	0,0728	
0,0302			0,0144	2,6240	0,0174	0,0150	0,0358	
0,023				2,2720	0,0254	0,0240	0,0518	
0,0162				1,4040	0,5382	0,0274	0,0620	
Total	0,0030	0,1172	1,7488	27,1074	0,6242	0,1532	0,2224	
Sais residuais								
sólidos				2,5885	1,8545	3,1640	0,3300	0,5339
Sólidos totais	0,0030	0,1172	1,7488	29,6959	2,4787	3,3172	0,5524	0,5339

* Fonte: Clarke, 1924, pág. 220.

nos depósitos salinos (epsomita, hexaidrita, picromerita, carnalita), mas um certo número dos minerais de Stassfurt não apareceram (particularmente kieserita, kainita, polialita). Estas experiências indicaram, portanto, uma boa correlação com o que acontece na natureza, mas deixaram algumas perguntas sem resposta.

Uma outra aproximação possível é começando com sistemas simples em lugar da mistura altamente complexa encontrada na água do mar, sistemas com somente dois ou três sais, cujo comportamento a diferentes temperaturas pode ser estudado em detalhe. Em seguida, outros sais podem ser adicionados ao sistema, uma por um, de maneira que a físico-química pode ser verificada em cada etapa. Desta maneira, o entendimento dos princípios básicos da cristalização encontrar-se-á sobre uma base muito mais firme; o único problema é saber se os nossos sistemas, artificialmente simplificados, estão próximos da natureza o suficiente para que nossas generalizações tenham significado geológico. Esta linha de ataque foi tentada pelo químico holandês van't Hoff nos princípios deste século, que provou ser o meio mais frutífero para deslindar os mistérios da deposição dos sais.

12-6. FÍSICO-QUÍMICA DA DEPOSIÇÃO DOS SAIS

Generalidades

Algumas das regras aplicáveis para a solubilidade em soluções diluídas são também válidas em salmouras concentradas. Por exemplo:

1. Num par de sais em solução, aquele que precipita primeiramente durante a evaporação depende das solubilidades relativas e das concentrações. Se A for dez vezes mais solúvel que B, ele somente precipitará primeiro se sua concentração for em mais de dez vezes superior à de B.

2. Se dois sais tiverem um íon comum, a solubilidade de um deles numa solução do outro será menor do que a que teria em água pura. Consequentemente, o NaCl é menos solúvel numa solução de KCl do que em água.

3. Se dois sais não tiverem um íon comum, a solubilidade de cada um deles será, geralmente, maior numa solução do outro do que em água pura.

4. A solubilidade é acentuadamente influenciada por mudanças de temperatura, mas apenas ligeiramente por mudanças de pressão. O efeito da temperatura é diferente para sais diferentes e, em geral, é imprevisível. Para a maioria dos sais, a solubilidade aumenta com o aumento de temperatura; para muitos, a solubilidade aumenta por um fator de dois ou três entre 25 e 100°C, e apenas para poucos por um fator maior que dez.

Pares de Sais com um Íon Comum

O sistema de sais múltiplos mais simples possível é um par como NaCl e KCl, o qual tem um íon comum e não forma sais duplos a temperaturas ordinárias. Suas relações de solubilidade podem ser representadas convenientemente por um diagrama como o da Fig. 12-1, onde O representa a água pura e os aumentos de concentrações dos dois sais estão indicados nos dois eixos. Neste diagrama e nos subsequentes, as concentrações estão expressas em mol dos compostos fictícios K_2Cl_2 e Na_2Cl_2 , em lugar dos sais simples KCl e NaCl. Esta é uma questão de conveniência, um artifício para evitar dificuldades aritméticas na comparação das quantidades de sais de íons monovalentes e bivalentes. Na realidade, tratamos estes sistemas de sais como se eles incluíssem

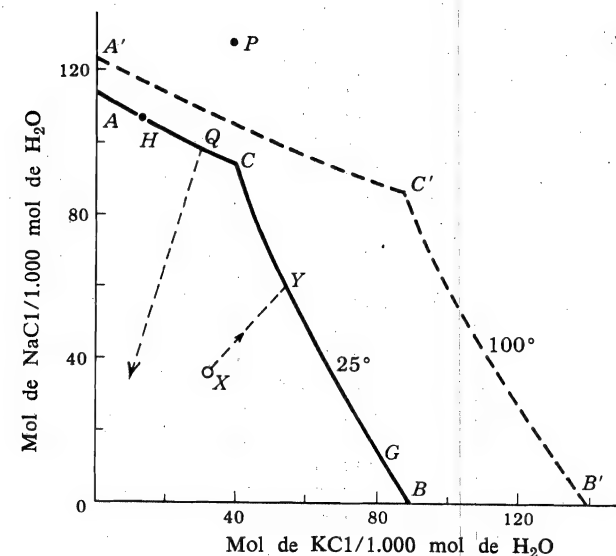


FIG. 12-1. Cristalização de soluções contendo NaCl e KCl a 25°C e 100°C. Fonte: Braitsch, 1962, p. 36.

apenas os íons bivalentes Mg^{++} , SO_4^{--} , K_2^{++} , Na_2^{++} , Cl_2^{--} . Os três últimos não têm, evidentemente, existência real, mas isto não tem importância enquanto considerarmos essas expressões apenas como meios de indicar as concentrações nas quais determinados compostos cristalizam.

Os pontos A e B na Fig. 12-1 indicam as concentrações de NaCl e KCl, respectivamente, em soluções saturadas de sais puros. O ponto G indica a menor solubilidade do KCl numa solução com uma relação NaCl/KCl igual a 1/10, e o ponto H indica a solubilidade do NaCl quando a relação é 10/1. Uma mistura de composição C é simultaneamente saturada com ambos. Os pontos entre O e a linha ACB representam soluções não-saturadas e os pontos além de ACB representam misturas heterogêneas dos sais sólidos com soluções saturadas. Se uma solução diluída com composição X é evaporada, sua concentração varia ao longo da linha XY (afastando-se diretamente de O); em Y, o KCl começa a cristalizar; isto faz que a relação NaCl/KCl na solução aumente; de maneira que a composição varia ao longo da linha YC enquanto o KCl continua a cristalizar-se; em C, o NaCl começa também a cristalizar e a composição da solução permanece nesse ponto até que a evaporação se complete. Podemos também considerar o tipo oposto de sequência, a gradual dissolução de uma mistura de sais representada pelo ponto P: ao adicionarmos água, a solução permanece por um certo tempo saturada com ambos, tendo, pois, uma concentração indicada pelo ponto C; quando o KCl se dissolve completamente, sobra uma certa quantidade

de NaCl sólido; adicionando-se mais água, esta também será dissolvida e a concentração da solução acompanhará a linha CQ ; em Q , os últimos restos de NaCl terão desaparecido e a diluição posterior será indicada pela linha QO . Assim, o diagrama mostra concisa e quantitativamente como varia a solução e quais os sais que se dissolvem ou cristalizam quando a quantidade de água é aumentada ou diminuída.

A combinação $KCl-MgCl_2$ tem comportamento similar, mas a situação é complicada pela possibilidade de formação de um sal duplo, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (carnalita). Na Fig. 12-2, o ponto A representa a saturação apenas com $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; B representa a saturação apenas com KCl ; e a linha tracejada OL indica a relação entre o KCl e o $MgCl_2$ na carnalita. Quando uma solução diluída como a X é evaporada, o KCl é o primeiro sal a cristalizar; ele continua a cristalizar enquanto a composição da solução muda ao longo da linha BD , bem além da composição do sal duplo; apenas quando a solução alcança a composição D surge a carnalita; neste ponto, a composição da solução permanece fixa enquanto a carnalita cristaliza, tanto diretamente da solução como por reação parcial dos íons dissolvidos com parte do recém-precipitado KCl . O sal sólido resultante é uma mistura de carnalita e silvita. Por outro lado, se a solução original tem a composição Y , ela contém $MgCl_2$ em quantidade mais do que suficiente

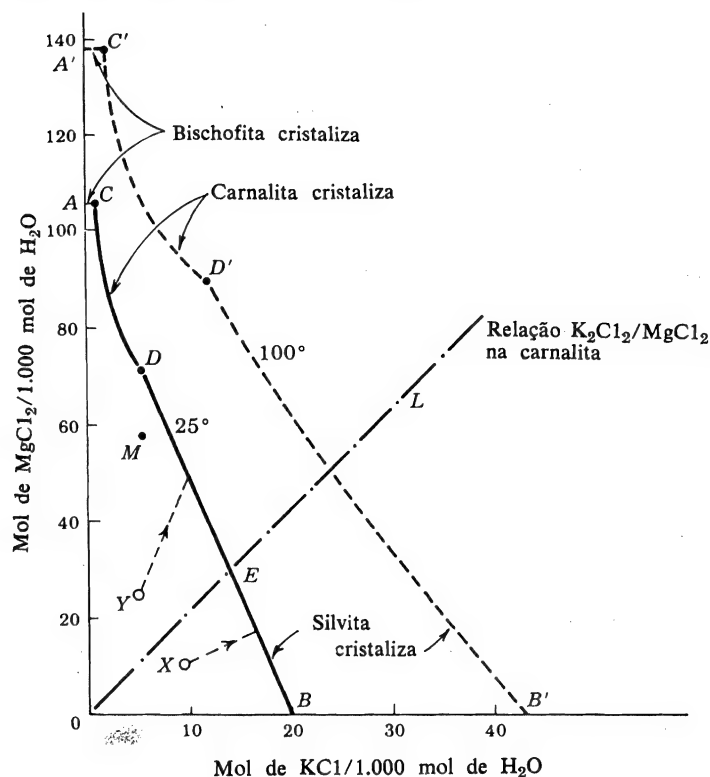


FIG. 12-2. Cristalização de soluções contendo KCl e $MgCl_2$ a $25^\circ C$ e $100^\circ C$. Soluções saturadas com NaCl. Fonte: Braitsch, 1962, p. 38.

para reagir com o KCl precipitado; conseqüentemente, no ponto D uma solução saturada estará em contato apenas com carnalita. Se a evaporação prossegue, a carnalita adicional precipita e a composição da solução varia ao longo da linha DC ; no ponto C , a bischofita ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) começa a precipitar com carnalita e a composição da solução permanece constante até que a evaporação se complete. A esta altura, o sólido resultante é uma mistura de carnalita e bischofita.

Para o processo oposto, considere a dissolução de carnalita pura. A primeira solução saturada tem uma composição indicada pelo ponto D , mais rica em $MgCl_2$ do que em KCl , significando que uma parte da carnalita foi desmembrada, deixando um resíduo de silvita sólida. Quando a carnalita desaparece inteiramente, uma parte da silvita sólida permanece e a solução tem sua composição D mantida constante neste intervalo de tempo. Apenas quando se dissolve o KCl residual, a composição da solução varia ao longo da linha DB . Quando a última porção sólida desaparece, a solução atinge uma composição E e uma diluição posterior é indicada por uma variação ao longo de EO .

Nós podemos descrever a seção da linha de saturação BD como sendo a "região silvítica", desde que, nela, apenas o KCl esteja em equilíbrio com soluções saturadas; CD será a região carnalítica e CA a região bischofítica. O ponto C apresenta a concentração de uma solução saturada em equilíbrio com bischofita e carnalita e o ponto D a concentração quando em equilíbrio com carnalita e silvita. Note-se que o ponto D difere do ponto C pelo fato de que durante a evaporação ele pode ser alcançado apenas por um lado, o lado do KCl , enquanto que o ponto C pode ser alcançado tanto pelo lado da carnalita como pelo da bischofita. Em outras palavras, uma seqüência de sais formados por evaporação simples pode apresentar a silvita seguida pela carnalita, a carnalita seguida por uma mistura de carnalita e bischofita, ou a bischofita seguida por uma mistura de bischofita e carnalita, mas nunca carnalita seguida pela silvita.

Em virtude da carnalita aparentemente se desintegrar logo após se dissolver, dando silvita sólida e uma solução rica em magnésio, diz-se que ela se dissolve *incongruentemente*. Já havíamos observado um outro exemplo de solução incongruente, a desintegração parcial de dolomita a temperaturas moderadamente altas, dando $CaCO_3$ sólido e uma solução com excesso de magnésio (Sec. 3-10). O fenômeno é muito comum entre sais em depósitos de evaporitos.

Pares de Sais Recíprocos

Um par de sais sem um íon comum é muito mais complicado. Poderíamos iniciar, digamos, com uma solução contendo KCl e $MgSO_4$; à primeira vista, tem-se a possibilidade aparente de formação de dois outros sais simples por evaporação, K_2SO_4 e $MgCl_2$ e, em correspondência, uma possibilidade maior de formação de sais duplos. Tal combinação de sais é denominada de *par de sais recíprocos*.

Surgem, primeiramente, diversas questões complicadas: (1) Quantas concentrações devem ser especificadas a fim de descrever todas as possíveis composições de soluções de um par recíproco? Uma pequena reflexão indicará que a resposta deve ser três: qualquer solução contendo os íons K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{++} e Cl^- pode ser descrita como sendo a combinação de três quaisquer entre os quatro possíveis sais simples. Alternativamente, a composição pode ser especificada dando-se as concentrações de três íons quaisquer; o teor do quarto íon está automaticamente fixado pela exigência de neutralidade elétrica. (2) Quantos sais podem cristalizar simultaneamente a partir de tal solução? Podem estar todos os quatro sais simples em equilíbrio com a solução?

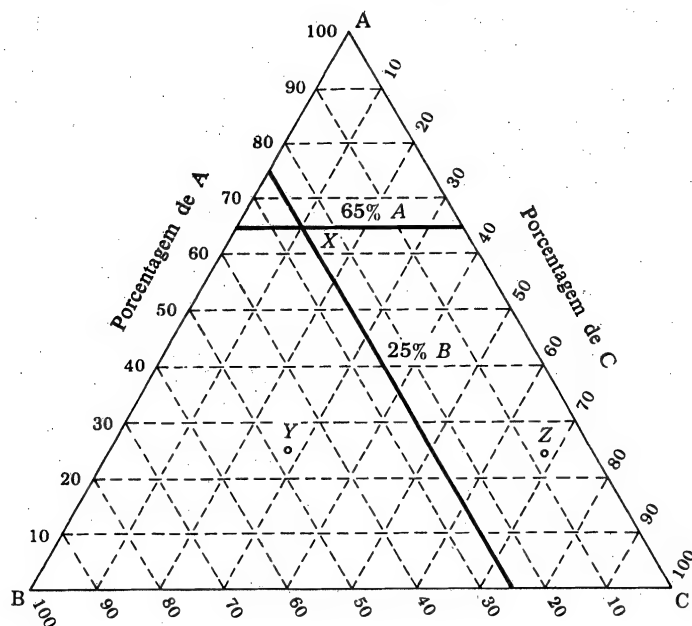


FIG. 12-3. Interpretação de um diagrama triangular. O ponto X representa uma mistura de 65% de A, 25% de B, 10% de C.

Podem também estar presentes diversos sais duplos? A resposta a estas questões está numa generalização denominada a regra das fases, que consideraremos no capítulo seguinte. No momento, nós não nos preocuparemos com uma resposta teórica, mas simplesmente aceitamos os resultados da experiência. (3) Como pode ser representado graficamente o desenvolvimento da cristalização? Estamos lidando agora com três variáveis ao invés de duas, de modo que um diagrama completo deve ser uma figura tridimensional ou uma projeção bidimensional.

Como resposta à terceira questão, muitos artifícios foram tentados. A representação mais freqüentemente utilizada em trabalhos modernos é um diagrama triangular sugerido por Jänecke, um dos sucessores de van't Hoff na química dos sais. O triângulo de Jänecke é uma engenhosa adaptação de uma espécie geral de diagrama muito usado em geologia quando é necessário apresentar relações entre três quantidades. Supondo-se, para tomar o exemplo mais simples possível, que se deseja indicar as composições de várias misturas de três substâncias, A, B e C. Sobre um triângulo equilátero fazemos cada vértice representar 100% de uma das três substâncias puras e os lados opostos representar 0% (Fig. 12-3). Então, a porcentagem de A numa mistura é representada como sendo a distância a partir do lado oposto em direção ao vértice A, e a porcentagem de B como sendo a distância entre um outro lado e o vértice B. Uma vez fixadas as porcentagens de duas substâncias, a terceira está automaticamente

determinada. Consequentemente, para representar uma mistura de 65% de A, 25% de B e 10% de C, desenhamos uma linha por todos os pontos com 65% de A e uma segunda linha por todos os pontos com 25% de B; o ponto X, interseção das duas linhas, é 10% da distância até C. A composição do ponto Y na Fig. 12-3 seria lida como 25% de A, 47% de B e 28% de C. Note-se que o diagrama representa *três* substâncias, mas apenas *duas* variáveis independentes, uma vez que duas relações de composições quaisquer determinam a terceira.

A representação gráfica da composição de uma solução com um par de sais recíprocos é um tanto mais complicada. A composição é primeiramente expressa em porcentagens de moléculas dos quatro íons, e, então, a soma das porcentagens para três íons quaisquer é recalculada para 100%. Assim, para um par de sais AC e BD podemos tomar a soma dos três íons, digamos $(A^{++}) + (B^{++}) + (C^=)$, como sendo igual a 100; caso seja necessário calcular a concentração do íon restante para um dado ponto qualquer, um pequeno cálculo algébrico mostra que $(D^=)$ deve ser dado por $2(A^{++}) + 2(B^{++}) - 100$. Então A^{++} , B^{++} e $C^=$ são colocados nos vértices de um triângulo e as relações são indicadas como usualmente. Na verdade, este procedimento reduz três variáveis a duas, pelo fato de levar em conta as relações entre os íons, no lugar de concentrações reais. O diagrama de Jänecke apresenta quantidades relativas dos diferentes íons ou sais, mas não suas concentrações efetivas na solução.

12-7. A EVAPORAÇÃO DA ÁGUA DO MAR

O Diagrama de Jänecke

O simples sistema de par recíproco $MgCl_2$ - K_2SO_4 tem apenas interesse teórico, desde que a água do mar sempre contenha NaCl também. Os detalhes do processo de cristalização têm sido elaborados apenas para soluções saturadas com NaCl e o diagrama de Jänecke para este caso (a 25°C) está representado na Fig. 12-4. Os vértices do diagrama representam Mg^{++} , K_2^{++} e $SO_4^=$, correspondendo às substâncias A^{++} , B^{++} e $C^=$ no exemplo do parágrafo anterior; o quarto íon, $Cl_2^=$ não comparece no diagrama, mas pode ser calculado (como $D^=$ no exemplo anterior) a partir da expressão

$$(Cl_2^=) = 2(Mg^{++}) + 2(K_2^{++}) - 100$$

para qualquer combinação dos outros três íons. O vértice Mg^{++} do diagrama representa 100% de bischofita, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, e o vértice K_2^{++} 100% de silvita. O vértice $SO_4^=$ não teria significado no sistema livre de NaCl, uma vez que ele representaria a situação impossível de 100% de $SO_4^= + Cl^-$, mas com o Na^+ presente, este vértice fica representando o Na_2SO_4 puro (thernadita). As composições dos sais puros que contêm apenas dois dos "componentes extremos" (K_2^{++} , Mg^{++} , $SO_4^=$) estão indicadas ao longo dos lados do triângulo (por exemplo, c para a carnalita, ks para a kieserita) e os sais puros que contêm todos os três estão representados por pontos no interior do triângulo (por exemplo, pc para picromerita, k para kaianita). Cada área assinalada dentro do triângulo indica o sal que precipitaria primeiro se uma solução diluída com composições compreendidas nessa área fosse evaporada até se dar a cristalização. Consequentemente, a silvita seria o primeiro sal a cristalizar a partir de uma solução contendo iguais quantidades de K_2^{++} e Mg^{++} e apenas um quinto de $SO_4^=$, no máximo (ponto F na Fig. 12-4).

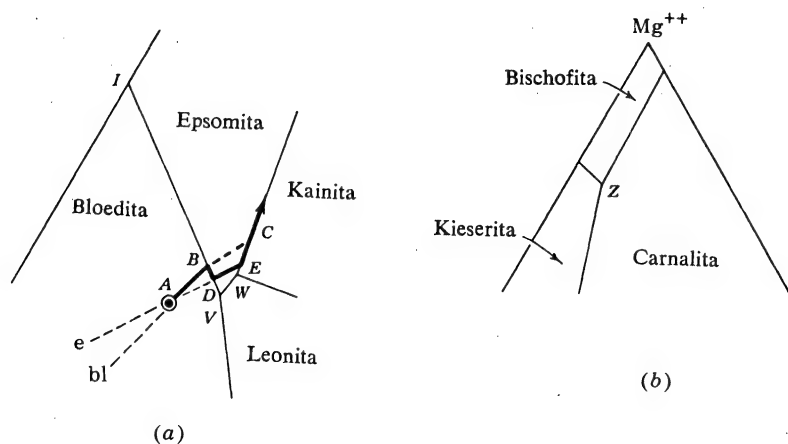
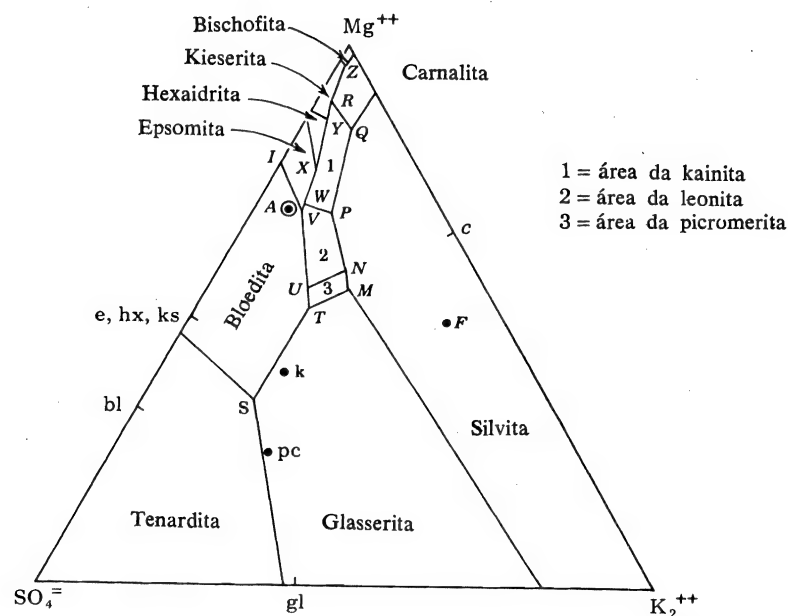


FIG. 12-4. Diagrama de Jänecke para o sistema $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C . Pontos dos sais: c = carnalita, bl = bloedita, gl = glasserita, e = epsomita, hx = hexaidrita, ks = kieserita, k = kainita, p = picromerita. A é composição da água do mar. (a) é uma ampliação para mostrar parte do curso de cristalização da água do mar; (b) mostra detalhes no vértice do Mg. Fonte: Braitsch, 1962, p. 52.

Note-se que para a maioria dos sais representados, o ponto indicativo da composição de um sal (o "ponto do sal") situa-se externamente à área onde o sal precipitaria. Isto é análogo à situação da Fig. 12-2, onde o ponto representativo da carnalita na linha de cristalização (ponto E) está bastante distante da "região carnalítica" (linha CD), onde a carnalita seria a primeira a precipitar. Isto significa que a maioria dos sais na Fig. 12-4, como a carnalita, apresenta solução incongruente. Na utilização da Fig. 12-4 será de grande valia, em geral, recordar que este diagrama é análogo ao da Fig. 12-2, mas que as regiões de cristalização agora são áreas bidimensionais ao invés de linhas. Para indicar na Fig. 12-4 um ponto de diluição infinita, correspondente ao ponto O na Fig. 12-2, precisaríamos utilizar uma outra dimensão, colocando este ponto em algum lugar acima do diagrama. Então, a Fig. 12-4 pode ser visualizada como uma superfície distorcida, e a evaporação de uma solução diluída significa movimento para baixo, a partir do ponto O, até que a superfície seja interceptada. Estamos interessados, contudo, não em soluções diluídas, mas apenas com o transcorrer da cristalização depois que um dos sais tenha começado a precipitar. Por analogia, na Fig. 12-2, estaríamos interessados apenas na cristalização ao longo da curva ACDB, e não em soluções diluídas na região OACDB.

Cristalização dos Componentes Principais

A linha de cristalização de maior interesse é a da água normal do mar, cuja composição está indicada no diagrama pelo ponto A. Este ponto está situado na área da bloedita, significando que a bloedita $[\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ é o primeiro mineral a formar-se quando a água do mar evapora-se o suficiente para os sais de magnésio iniciarem a cristalização. (Lembrar que a solução está continuamente saturada com NaCl, de modo que a halita precipitará antes e completamente durante a cristalização dos minerais de magnésio e potássio.) A relação $\text{Mg}^{++}/\text{SO}_4^{--}$ na bloedita está indicada pelo ponto de sal de bloedita (bl) no lado esquerdo do triângulo. Enquanto a bloedita cristaliza, os dois íons são retirados da solução nesta relação, e a composição da solução deve variar ao longo de uma linha passando pelo ponto do sal. Consequentemente, antes que muita bloedita tenha cristalizado, a solução atingirá uma composição indicada por um ponto situado no limite entre as áreas da bloedita e da epsomita. Neste ponto a bloedita torna-se instável e, enquanto a cristalização prossegue, a epsomita precipitará no seu lugar. Podemos imaginar dois casos extremos para a transição neste limite. Os cristais de bloedita podem separar-se, assim que se formam, do líquido, sob a forma de uma camada no fundo, a qual, por isso, tem pouco contato com o restante da solução; neste caso a precipitação da bloedita simplesmente irá parar, e a cristalização da epsomita irá iniciar, variando, agora, a composição da solução ao longo de uma nova linha passando pelo ponto do sal da epsomita (e). Alternativamente, a solução, ao evaporar, pode ser suficientemente agitada de modo que os cristais de bloedita permanecem em contato efetivo com o líquido; neste caso, os cristais de bloedita reagirão com o líquido quando sua composição atingir o limite, variando em função da epsomita, agora mais estável. Este relacionamento significa uma variação correspondente na composição da solução, uma vez que a relação $\text{Mg}^{++}/\text{SO}_4^{--}$ é diferente nos dois minerais. Os dois casos podem ser visualizados com auxílio da Fig. 12-4a, que é uma região da Fig. 12-4, próxima do ponto da água do mar, ampliada e algo distorcida, para tornar mais claras as relações. No primeiro caso, com separação completa dos cristais de bloedita, a composição da solução segue o caminho ABC, meramente variando a direção na fronteira, de modo que, a partir

dai, ela se move segundo a relação Mg^{++}/SO_4^{--} da epsomita. No segundo caso, onde a bloedita desaparece na reação para formar epsomita, a composição da solução desloca-se ao longo da borda até um ponto *D*, numa linha imaginária traçada entre o ponto do sal de epsomita até o ponto da água do mar. Em *D*, o remanescente da bloedita teria desaparecido e daí para frente a composição da solução varia ao longo de *DE*, com a cristalização da nova epsomita.

Note-se que o primeiro caso forneceria como resultado um depósito de sal com uma camada de bloedita recoberta por epsomita, enquanto que o segundo caso forneceria somente uma camada de epsomita. Poderíamos imaginar todos os matizes entre os dois casos extremos; se a bloedita reagisse apenas parcialmente, o resultado final seria uma camada fina de bloedita, ou, talvez, uma camada mista de bloedita e epsomita recoberta por uma camada contendo apenas epsomita.

Ao continuar a cristalização da epsomita, a composição da solução seria levada ao limite entre a epsomita e a kainita. Este é um tipo de limite diferente, ao longo do qual os dois sais cristalizam juntamente (como poderia ser previsto pelo fato de que os pontos dos sais de kainita e de epsomita acham-se nos lados opostos de uma extensão da linha). A cristalização simultânea faz que a composição da solução varie ao longo do limite em direção ao ponto *X*. Neste ponto, a epsomita torna-se instável em relação à hexaidrita e, se parte dela é conservada ou não, depende da eficiência com que os cristais de epsomita são postos em contato com a solução neste ponto. Com o prosseguimento da evaporação, a hexaidrita e a kainita cristalizam conjuntamente e a composição da solução varia ao longo da linha *XY*. No ponto *Y*, a hexaidrita, por sua vez, torna-se instável em relação à kieserita, e, em *R*, a kainita torna-se instável com relação à carnalita. Nos últimos estágios da evaporação, a carnalita e a kieserita cristalizam conjuntamente e a composição da salmoura varia em direção ao ponto *Z*. Aqui, a bischofita começa a se precipitar juntamente com os dois outros sais e a composição da salmoura permanece constante até o desaparecimento final do líquido. O campo da bischofita é tão pequeno que se torna necessário apresentar uma ampliação do vértice superior do triângulo (Fig. 12-4b) a fim de mostrar claramente os estágios finais.

A evaporação completa da água do mar a 25°C deveria produzir apenas três sais — kieserita, carnalita e bischofita (mais halita e pequenas quantidades de sais de cálcio) —, desde que o equilíbrio fôsse mantido no sentido de que cada sal reagisse completamente com a solução no ponto em que ele se tornasse instável. A falta de uma reação completa permitiria a preservação de outros sais numa sequência de evaporito, principalmente bloedita, epsomita, hexaidrita e kainita. Em qualquer dos dois casos, os minerais silvita, leonita e picromerita deveriam estar ausentes.

As relações indicadas na Fig. 12-4 são o resultado de muitos anos de trabalho por parte de van't Hoff e seus colegas, bem como de refinamentos posteriores realizados por outros pesquisadores. Estes resultados não são, porém, os que seriam obtidos imediatamente pela evaporação de soluções contendo os íons K^+ , Mg^{++} , SO_4^{--} , Cl^- e Na^+ , como Usiglio descobriu há muito tempo atrás. Durante uma evaporação rápida, não há formação de kieserita e kainita; aparecem outros sais (principalmente $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ e $MgSO_4 \cdot 4H_2O$) que não estão representados na Fig. 12-4; e os campos da silvita e da carnalita são consideravelmente maiores. A dificuldade está no velho empecilho da geoquímica experimental, a lentidão das reações. Os dois novos hidratos de $MgSO_4$ são compostos metastáveis que cristalizam logo no começo, modificando-se lentamente nos hidratos estáveis kieserita e hexaidrita. A kainita se forma somente quando a solução e os sais dela precipitados permanecem em re-

posso por longos períodos, de forma que um equilíbrio estável, e não metastável, pode ser atingido. A formação inicial de minerais metastáveis é uma das razões pelas quais a química dos sais é tão complicada e a elaboração de diagramas de equilíbrio, como o da Fig. 12-4, leva tanto tempo. Presumivelmente, o diagrama de equilíbrio é o tipo de diagrama mais apropriado para se fazer comparações com as ocorrências naturais, uma vez que a evaporação da água do mar na natureza é lenta e os sais permanecem em contato com as salmouras por muito tempo.

Outros Componentes

A Fig. 12-4 é essencialmente um diagrama do par de sais recíprocos $MgSO_4$ - KCl . É verdade que nós incluímos o $NaCl$ no sistema, fazendo notar que a solução está sempre saturada com este sal; mas, na parte superior do diagrama, o sódio aparece apenas num dos minerais (bloedita), de maneira que podemos dirigir nossa atenção apenas para os sulfatos e cloratos de K e Mg . Em outras palavras, durante a evaporação da água do mar, praticamente a halita cristaliza de maneira independente dos outros sais. A presença do Na^+ na solução modifica os campos dos minerais de K e Mg , mas os campos podem ser completamente descritos em termos de relações K^+/SO_4^{--} e Mg^{++}/SO_4^{--} . Este comportamento independente do $NaCl$ é uma circunstância feliz, pois se o Na^+ fôsse um constituinte importante dos sais de K e Mg , seríamos obrigados a considerar este íon como uma outra variável independente, e um diagrama bidimensional, como o da Fig. 12-4, não seria suficiente para retratar o processo de cristalização.

Dos seis íons principais da água do mar (Tabela 12-4), apenas o comportamento do Ca^{++} não tem sua variação resumida no triângulo de Jänecke. Também aqui somos favorecidos por uma circunstância feliz: a maioria do Ca^{++} originalmente presente é precipitada no início da sequência de cristalização sob forma de gesso ou anidrita. O gesso começa a se formar quando a água do mar tiver evaporado até cerca de um quinto de seu volume original, a halita quando o volume chegar à cerca de um décimo do original e a bloedita não se forma até que mais de 98% da água tenha evaporado. Neste ponto já se precipitou tanto Ca^{++} que apenas cerca de 0,0001 mol/mol de H_2O permanece na solução, uma quantidade tão pequena que não pode influir consideravelmente na cristalização dos sais de K e Mg . Numa boa aproximação, os últimos estágios da evaporação da água do mar podem ser considerados como um problema com apenas três variáveis (concentrações de três quaisquer dos íons K^+ , Mg^{++} , SO_4^{--} , Cl^-) e podem ser representados por um diagrama triangular como o da Fig. 12-4, a despeito da presença de outros íons na solução.

As relações entre os dois mais importantes minerais de sulfato de cálcio, gesso e anidrita, não são completamente definidas. Aquêle que precipita inicialmente em lagos ou lagoas salgadas, ou no laboratório, é o gesso, mas o mineral mais comum nos depósitos de evaporitos é a anidrita. As relações texturais sugerem que um pode se transformar no outro rapidamente e que tais transformações ocorreram na natureza em grande escala. A alta temperatura e a baixa umidade favorecem a anidrita, como poderia ser previsto pelas fórmulas, de maneira que a predominância de anidrita, nos depósitos salinos enterrados, é plausivelmente explicada como uma alteração diagenética de gesso primário. Permanece ainda a questão se é possível que a anidrita seja um precipitado primário da água do mar. Os dados termodinâmicos do sistema $CaSO_4$ - H_2O indicam que, em presença de água pura, o gesso deveria ser o precipitado mais estável abaixo de 50°C e a anidrita acima desta temperatura

(Sec. 1-5). A temperatura de transição baixa em presença de outros sais na solução; na água do mar ela é aproximadamente 20°C e, quando esta se torna mais concentrada com o decorrer da evaporação, o ponto de transição cai ainda mais. De acordo com estes dados, a evaporação da água a 25°C deveria produzir anidrita como primeiro precipitado, de maneira que, teoricamente, a anidrita dos depósitos salinos poderia ser um precipitado primário. Alguns geólogos consideraram que as provas texturais corroboram esta hipótese. Por outro lado, tentativas de laboratório em precipitar a anidrita sob condições naturais simuladas sempre falharam. Mesmo a altas temperaturas e altas concentrações de sal, quando a anidrita é, inquestionavelmente, a forma estável, o gesso metastável sempre aparece como o primeiro precipitado. Este fato, juntamente com a ausência ou quase ausência de anidrita primária nos evaporitos atuais, levou a maioria dos geólogos a concluir que a anidrita dos evaporitos marinhos é, em sua totalidade, secundária.

A despeito do fato de que grande parte do Ca^{++} na água do mar é removido sob a forma de gesso nos primeiros estágios da evaporação normal, de maneira que o Ca^{++} deveria, teoricamente, desempenhar apenas um papel secundário na cristalização dos compostos de K e Mg, os sais contendo Ca juntamente com K, Mg ou Na não são incomuns nos evaporitos marinhos. Um destes sais, polialita [$\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] é, freqüentemente, um constituinte principal. Assim, para obtermos um quadro completo, deveríamos tentar encaixar este sal na seqüência indicada na Fig. 12-4. Este é um trabalho experimentalmente muito difícil, pois a polialita, assim como a anidrita, só se forma muito lentamente nas condições de laboratório. A cristalização é tão lenta que não se pode esperar a formação de polialita na natureza, sob forma de precipitado primário, a temperaturas próximas de 25°C. Seu campo de estabilidade pode ser aproximadamente representado na Fig. 12-4 como uma pequena área cobrindo partes dos campos da bloedita, kainita, silvita e leonita. Em condições ideais, a polialita deveria, pois, cristalizar-se juntamente com a bloedita, epsomita e kainita durante os primeiros estágios de formação dos sais Mg-K, mas (como a kainita e a kieserita) ela não aparece experimentalmente a não ser que os sais e a salmoura permaneçam em contato por meses ou anos.

Os constituintes menos abundantes da água do mar desempenham apenas um papel secundário na deposição dos sais. O HCO_3^- é removido nos primeiros estágios por precipitação sob forma de CaCO_3 ou, possivelmente, como dolomita ou magnesita. O boro forma minerais secundários raros. O Br^- entra na estrutura cristalina dos cloretos, principalmente silvita e carnalita, como um substituto isomorfo do Cl^- . A maioria do Sr^{++} substitui o Ca^{++} no gesso ou anidrita. A distribuição destes constituintes raros é um estudo interessante especialmente pelas informações que sua presença fornece quanto às condições durante o processo de evaporação, mas devemos nos limitar aqui aos íons principais.

12-8. O EFEITO DA TEMPERATURA

Teoricamente, de acordo com a Fig. 12-4, a completa evaporação da água do mar a 25°C conduziria a um dos dois resultados: (1) Se o equilíbrio fosse mantido, de modo que os cristais pudessem reagir com a salmoura remanescente, o produto final seria uma mistura de anidrita, halita, kieserita, carnalita e bischofita (ponto z na Fig. 12-4). (2) Se os cristais se acumulassem de forma que a reação com a salmoura fosse restringida, seriam formadas camadas sucessivas nas quais os minerais seguintes

seriam os predominantes: polialita, bloedita, epsomita, epsomita-kainita, hexaidrita-kainita, kieserita-kainita, kieserita-carnalita, kieserita-carnalita-bischofita, com anidrita e halita presentes em todos. Uma comparação destas previsões com a seqüência de sais de Stassfurt (Tabelas 12-6 e 12-7) indica, à primeira vista, que a concordância é pequena, qualquer que seja a alternativa assumida. A polialita, se formada completamente, deveria estar em quantidade muito pequena, mas em Stassfurt ela é um constituinte principal. A kainita estaria ausente (caso 1) ou estaria presente em grande quantidade no início da seqüência (caso 2); efetivamente ela aparece apenas esporadicamente na parte extrema superior. Sais como loevita, picromerita, vanthoffita, langbeinita estariam completamente ausentes. A combinação kieserita-silvita, comum na camada superior do "Hartsalz" é estritamente excluída pelo diagrama de equilíbrio. A ausência de bischofita em Stassfurt é também notável, mas isto poderia significar apenas que a evaporação não se completou.

De todos os leitos de sais marinhos que foram estudados em detalhe, o depósito de Stassfurt é o que mais se aproxima das previsões teóricas e, mesmo aqui, a concordância não é satisfatória. O que significam as discrepâncias encontradas? Será que o oceano mudou sua composição desde a era permiana até o presente? As temperaturas e pressões atmosféricas são muito diferentes das da era permiana? Houve modificações nos leitos salinos desde a sua formação?

Van't Hoff, o primeiro a chamar atenção para as discrepâncias principais entre a experiência e a observação, sugeriu que uma diferença na temperatura de evaporação pode ser o fator responsável. A fim de explorar esta possibilidade, ele e seus colegas investigaram o sistema $\text{K}^+ - \text{Mg}^{++} - \text{SO}_4^{--} - \text{Cl}^- - \text{Na}^+$ a temperaturas mais altas bem como a 25°C (Fig. 12-5). A 83°C, ele percebeu que duas das maiores dificuldades haviam sido resolvidas: o campo da kainita havia desaparecido e os campos da kieserita, carnalita e silvita haviam mudado de forma de maneira a tornar a combinação kieserita-silvita estável. Com base nisto, van't Hoff concluiu que a bacia da qual um braço do mar de Zechstein se havia evaporado deveria ter tido uma temperatura afastada em não mais de 17°C do ponto de ebulição da água.

12-9. MUDANÇAS PÓS-DEPOSICIONAIS NOS LEITOS SALINOS

Van't Hoff foi um físico-químico e suas conclusões sobre a temperatura de evaporação foram uma dedução puramente química. Isto iniciou uma longa controvérsia entre os geólogos, alguns mantendo que a química havia "provado" temperaturas extraordinariamente altas na era permiana, outros mencionando a completa falta de provas para tais temperaturas nos sedimentos e, particularmente, nos fósseis dos leitos adjacentes. A fim de tentar uma conciliação, Jänecke e alguns outros sugeriram que a alta temperatura mencionada pode não ter sido a temperatura dos depósitos originais, mas uma temperatura atingida mais tarde pelos leitos salinos, após seu enterramento sob outros sedimentos. Os sais são muito sensíveis a variações de temperatura, como indicam as Figs. 12-4 e 12-5, e uma temperatura de 83°C poderia ser alcançada, com um gradiente geotérmico médio, a profundidades de apenas alguns milhares de metros. Em outras palavras, os depósitos salinos podem ser considerados como rochas metamórficas, cuja composição mineral adaptou-se a um novo equilíbrio a temperaturas e pressões mais altas. No entanto, a temperatura na qual se dá esta transformação é tão baixa que se torna discutível qual o termo mais apropriado, "metamorfismo" ou "diagênese".

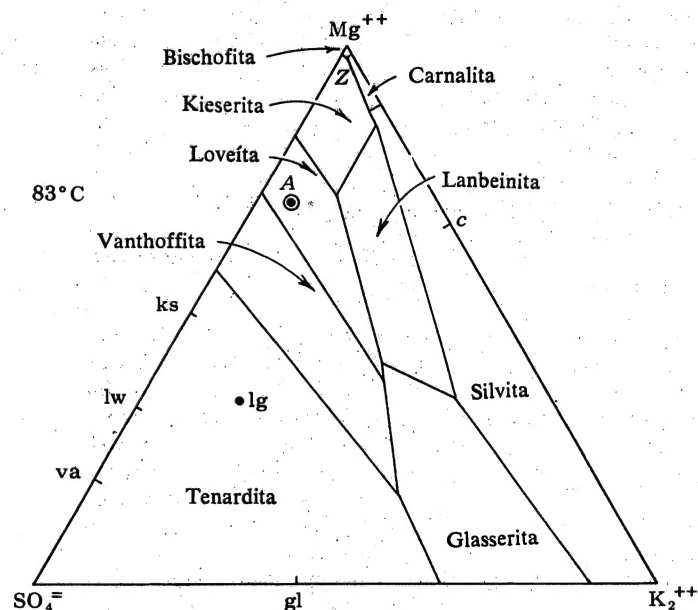
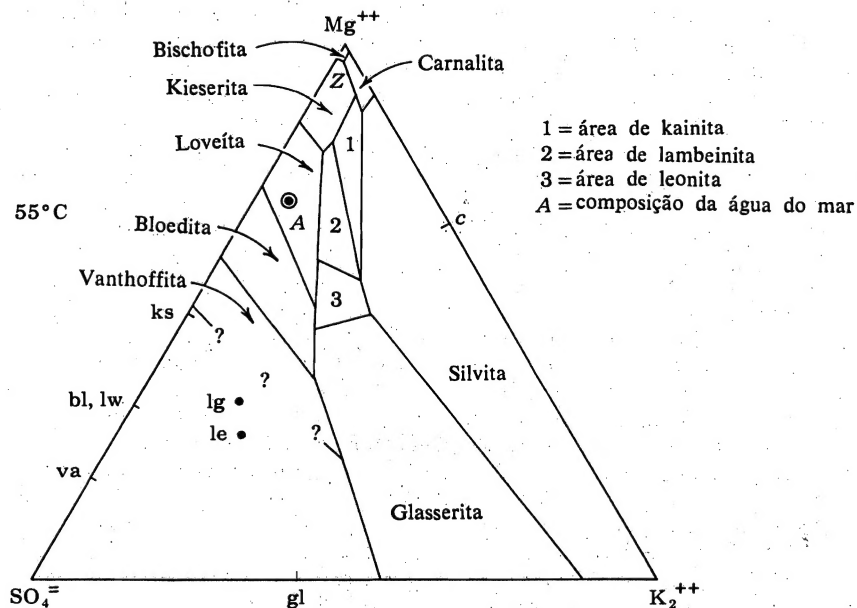


FIG. 12-5. Diagramas de Jänecke 55° e 83°C. Fonte: Stewart, 1963.

O metamorfismo térmico é uma explicação plausível para algumas modificações nos leitos salinos, em especial para a modificação de kieserita-carnalita para kieserita-silvita, mas alguns pesquisadores mais recentes (especialmente D'Ans e Kühn) indicaram que este fenômeno em si não explica suficientemente todas as diferenças entre a sequência salina teórica e real. É muito mais importante o metamorfismo, ou alteração diagenética, por soluções escoando através dos leitos salinos. Como os sais são muito solúveis, eles podem ser atacados por soluções de todas as espécies. Soluções diluídas podem remover fisicamente grandes massas de sais e soluções mais concentradas de composições diversas podem produzir profundas mudanças nas composições minerais. Por exemplo as grandes massas de polialita são, provavelmente, sempre secundárias, sendo uma reação provável a alteração da kainita por soluções ricas em Ca^{++} ; um processo deste tipo explicaria a ausência de kainita e a presença de polialita na parte inicial da sequência de Stassfurt (Tabela 12-6). A incongruente dissolução da carnalita pode ser responsável pela formação de grandes depósitos de silvita — um mineral que é a fonte comercial mais importante de potássio, embora não tenha sido formado, de modo algum, pela evaporação normal à baixa temperatura da água do mar. Muito provavelmente, toda a camada superior descontinua em Stassfurt, contendo "Hartsalz", loevita, picromerita, vanthoffita e outros minerais fora da sequência normal de baixa temperatura, tenha sido formada pela ação de soluções posteriores; é provável também que esta parte superior está separada da zona da carnalita por uma falha de empuxo não sendo, como pensou van't Hoff, parte de uma sequência contínua. A ação das soluções é a única explicação razoável também para as camadas de silvita e carnalita que atravessam outros depósitos salinos, tais como os do Novo México.

Permanece em aberto se a alteração por soluções, combinada com equilíbrio durante a deposição primária e, possivelmente, com os efeitos do metamorfismo térmico, pode explicar de maneira satisfatória todos os detalhes das combinações de sais minerais. Topografia irregular na bacia de deposição, cristalização de sais num gradiente térmico, metamorfismo regressivo com a queda da temperatura, movimentação plástica dos sais durante perturbações orogênicas, todos estes fatores encontram-se entre as sugestões recentes dos fatores adicionais que podem desempenhar um papel na história dos depósitos salinos. Um número cada vez maior de detalhes inexplicados, que aparecem quando os leitos salinos são examinados com maior profundidade, parece indicar que uma explicação completa destes curiosos sedimentos somente será possível num futuro remoto.

RESUMO. A cristalização de sais, a partir da água do mar, tem muitas discussões quanto a um número considerável de pormenores, desde que seja um exemplo clássico da eficiente aplicação da físico-química a um problema geológico. Ela ilustra bem de que modo a abordagem química pode ser útil, como pode ser difícil considerar todas as variáveis geológicas em experiências de laboratório, e quão enganosa pode ser uma conclusão puramente química quando não restrita por condições geológicas. Indica, também, sob outros assuntos da geoquímica recente, quão desencorajador e complicado pode ser um fenômeno aparentemente simples, quando é examinado em grande minúcia.

Inicialmente, o problema de van't Hoff parecia idealmente simples: a sequência de sais de Stassfurt, àquela época a única sequência que havia sido estudada com cuidado, parecia ser o resultado de uma contínua evaporação da água do mar; ele necessitava apenas de alguns dados químicos para comprovar a validade deste postulado. Dois

possíveis métodos de ataque apareceram: ele poderia tentar reproduzir as complexidades da natureza partindo da água do mar sob condições tão próximas quanto possíveis das naturais, ou, então, poderia usar o método mais rigoroso de coletar dados precisos a respeito de sistemas simples e tentar, a partir daí, descobrir quais os princípios que regem o comportamento de sistemas naturais complexos. Para qualquer problema geoquímico, deve-se fazer uma tal escolha. As vezes, o primeiro método é mais útil, às vezes o segundo. O segundo é, obviamente, o mais fundamental e seria melhor que cada problema fosse tratado desta forma, mas as complexidades com frequência são tão grandes que o número de experiências simples exigidas é proibitivamente alto. Para o problema do sal, Usiglio tentou o primeiro método e van't Hoff o segundo. Para reproduzir o raciocínio de van't Hoff e seus colegas, vamos limitar-nos primeiramente aos quatro íons mais abundantes nos últimos estágios da formação do sal, K^+ , Mg^{++} , SO_4^- e Cl^- . Tomando estes íons em pares, depois em ternos e, finalmente, todos os quatro, estuda-se a composição das soluções saturadas e os sais em equilíbrios com elas, para diversas relações iniciais. Comparações provisórias com depósitos naturais apresentam poucas semelhanças neste estágio. Aproximamos o nosso sistema à água do mar real adicionando NaCl e então as dificuldades experimentais aumentam, pois obtemos diferentes composições salinas que dependem do tempo durante o qual os sais e a salmoura permaneceram em contato. Com suficiente tenacidade determinamos, então, as composições reais de equilíbrio e, empregando ainda maior tenacidade, determinamos, pelo menos aproximadamente, o efeito da adição do remanescente ion principal da água do mar, o Ca^{++} . Agora, é mais compensadora uma comparação com sais naturais, mas persistem as discrepâncias. Nestas condições, tentamos uma outra variável e determinamos, após enfadonhas experiências, o efeito da temperatura nos conjuntos em equilíbrio. Agora, finalmente, determinamos uma nítida correlação entre as experiências e a sequência de sais de Stassfurt, contanto que admitamos que a evaporação no mar de Zechstein realize-se a temperaturas acima de $83^\circ C$. Nossas experiências obtiveram sucesso, porque provamos que sais de Stassfurt foram, de fato, depositados a partir da água do mar, e porque evidenciamos o "fato" até aqui insuspeito de que o norte da Alemanha era bastante quente durante a era permiana.

Mas, agora, verificamos que posteriores provas observacionais não sustentam nossas conclusões. Os estratígrafos nos afirmam que os sedimentos e fósseis de Zechstein, adjacentes aos depósitos salinos, são completamente normais, não dando nenhuma indicação de altas temperaturas. A sequência de Stassfurt, quando observada mais detalhadamente, indica muitos pormenores que não são explicados pela evaporação normal da água do mar; há mesmo sugestão de que o depósito não é uma simples sequência completa, mas é interrompido por falhas. Embora seja mais desastrosa, há um acúmulo de evidências de outras partes da série de Stassfurt, de outras séries de sais contidos em Zechstein e de depósitos marinhos de potassa de outras partes do mundo, indicando que: as sequências de sais parecem mais notáveis pela sua variabilidade do que pela uniformidade esperada e, praticamente, a única que apresenta muita semelhança com nossos resultados experimentais é a sequência de Stassfurt.

Assim, indagamos quão modificadas podem ser as simples e elegantes conclusões químicas pelas variáveis geológicas que até aqui negligenciamos. Uma pequena reflexão indica uma quantidade enorme de possíveis fatos modificadores. Há o aumento da temperatura devido ao enterramento, o qual deve ser computado para as aparentemente altas temperaturas dos conjuntos. Há a possível reação lenta da água do

mar com o $CaCO_3$, nos estágios iniciais da evaporação, conduzindo a um empobrecimento de Mg^{++} e de SO_4^- , o que poderia explicar a presença comum de dolomita e magnesita em seqüências de evaporitos e poderia explicar, pelo menos em parte, a alta relação $CaSO_4/NaCl$, freqüentemente observada. Há a probabilidade de extensas alterações dos sais pelas soluções em circulação. Há possíveis complicações pela forma da bacia de evaporação, possíveis alterações na relação entre o solo e a água do mar durante a evaporação, possíveis movimentos plásticos do sal após a deposição. Com todas estas possibilidades, a ausência de uniformidade entre os depósitos salinos, e o fato de que a maior parte dos solos não seguem aproximadamente as previsões teóricas, não parecem, de modo algum, estranhos.

As conseqüências de algumas das variáveis geológicas podem ser testadas por modificações das experiências básicas, de modo que os detalhes da história de cada depósito pode ser freqüentemente suposto. As previsões iniciais, provenientes das experiências, estão suficientemente distantes para serem, obviamente, postas de lado, mas as experiências, em si, permanecem como base para exploração de muitos aspectos do comportamento dos sais. Van't Hoff falhou em seu objetivo original, que era provar que os sais de Stassfurt formaram-se por simples evaporação da água do mar, mas o trabalho que ele iniciou permanece como um monumento ao poder da físico-química em esclarecer problemas geológicos.

PROBLEMAS

1. Lagos salinos, nas vizinhanças dos quais precipita epsomita pura ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), são algumas vezes encontrados em bacias não-drenadas em áreas sob as quais há jazidas de xisto de clorita contendo pirita. Explique.
2. Explique por que os lagos de regiões áridas têm, geralmente, um pH mais alto do que os lagos de regiões áridas.
3. Explique por que cada um dos constituintes que se seguem *não* é comum em depósitos de evaporitos de bacias desérticas:

$FeSO_4$	$BaSO_4$	Na_2S	$MgBr_2$
Al_2O_3	CaO	$CaCl_2$	$MnCO_3$

4. O sódio e o potássio são, de modo aproximado, igualmente abundantes nas rochas da crosta terrestre, porém, o sódio dissolvido é muito mais abundante que o potássio na água do mar. Explique.
5. Na água do mar, o Ba^{++} e o Fe^{3+} têm concentrações muito mais baixas do que seria de se esperar a partir das quantidades desses íons fornecidas ao mar através da climatização e da erosão. Sugira um mecanismo possível pelo qual estes íons possam ser continuamente removidos da água marinha.
6. Em qual dos seguintes casos seria de se esperar que o $MgSO_4$ fosse mais solúvel? Em qual seria menos solúvel? Explique. (a) $1M K_2SO_4$; (b) $1M NaCl$; (c) água destilada.
7. Descreva, utilizando a Fig. 12-2, o que aconteceria se uma solução de composição *M* fosse evaporada completamente (a) a $25^\circ C$, (b) a $100^\circ C$.
8. (a) Na Fig. 12-3, que proporções de A, B e C são representadas pelo ponto Z? (b) Na Fig. 12-3, indique a composição da calcopirita, $CuFeS_2$, adotando A para o Cu, B para o Fe e C para o S.

9. Utilizando a Fig. 12-4, descreva o decorrer da cristalização de uma solução com uma relação $Mg^{++}/K_2^{++} = 1/1$ e uma relação $Mg^{++}/SO_4^{--} = 10/1$.
10. Entre os sais que aparecem na Fig. 12-4, quais os que apresentam solução incongruente?
11. Sugira uma explicação para o fato de a bischofita não ser encontrada nos depósitos de Stassfurt.
12. Nas análises da Tabela 12-1, sugira possíveis explicações para o fato de, em comparação com a média mundial,
 - (a) O total de sólidos dissolvidos no Amazonas ser baixo.
 - (b) O Na^+ e o K^+ no rio Hudson serem baixos.
 - (c) As relações SO_4^{--}/HCO_3^- e Cl^-/HCO_3^- no rio Colorado serem altas.
 - (d) A relação Cl^-/SO_4^{--} ser alta tanto no Amazonas como no Nilo Branco.

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

- BÉNTOR, Y. K., "Some geochemical aspects of the Dead Sea", *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 25, págs. 239-260, 1961. Descrição de uma combinação não usual de materiais dissolvidos no Mar Morto e especulações sobre suas origens.
- BRAITSCH, O., *Entstehung und Stoffbestand der Salzlagertstätten*, vol. 3 de von Engelhardt and Zemann (eds.), *Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen*, Springer-Verlag OHG, Berlin, 1962. Um excelente cômputo de trabalhos recentes, história de investigações e hipóteses atuais sobre a origem dos depósitos marinhos de sal. Particularmente bom por sua discussão das relações quantitativas, em grande parte originais.
- CLARKE, F. W., "The data of geochemistry", 5.^a ed., *U. S. Geol. Survey Bull.* 770, 1924. Este famoso volume está agora seriamente obsoleto, mas, para alguns materiais geológicos, ele ainda fornece a melhor e a mais conveniente compilação de análises representativas. A referência seguinte de Livingstone é um capítulo de uma nova edição deste trabalho, que está sendo publicado em etapas e, eventualmente, substituirá o *Bulletin* 770.
- LIVINGSTONE, D. A., "Chemical composition of rivers and lakes, chap. G in Data of geochemistry, 6.^a ed., *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 440-G, 1963. Uma compilação de análises representativas provenientes de todas as partes do mundo, com breve discussão.
- MUESSIG, S., "Primary borates in playa deposits: minerals of high hydration", *Econ. Geology*, vol. 54, págs. 495-501, 1959. Um exemplo de estudos recentes da química dos depósitos salinos em bacias desérticas.
- STEWART, F. H., "Marine evaporites, chap. Y in Data of geochemistry", ed., *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 440-Y, 1963. Este é o cômputo mais resumido em inglês da situação atual de trabalhos sobre depósitos salinos de origem marinha.
- TWENHOFEL, W. H., *Principles of Sedimentation*, 2.^a ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1950. Este livro está algo obsoleto, mas o Cap. 12 é um resumo útil de informação sobre evaporitos de todos os tipos.
- ZEN, E-An., "Solubility measurements in the system $CaSO_4$ - $NaCl$ - H_2O at 35, 50 and 70°C, and one atmosphere pressure", *Jour. Petrology*, vol. 6, págs. 124-164, 1965. Um dos diversos escritos recentes descrevendo trabalho experimental sobre a controvertida questão das relações de estabilidade de gesso-anidrita.

ESTA OBRA FOI COMPOSTA EM TIMES ROMAN
PELO SISTEMA DE FOTO-COMPOSIÇÃO (*Monophoto*) E IMPRESSA EM *Off-Set* PELA
DISTRIBUIDORA PAULISTA DE JORNAIS,
REVISTAS, LIVROS E IMPRESSOS LTDA.
RODOVIA PRESIDENTE DUTRA, KM 387
GUARULHOS — ESTADO DE SÃO PAULO